



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>

BOSTON
MEDICAL LIBRARY
8 THE FENWAY

Jahresbericht der **Pharmacie**

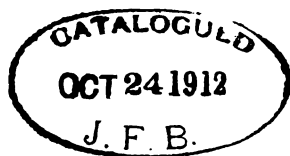
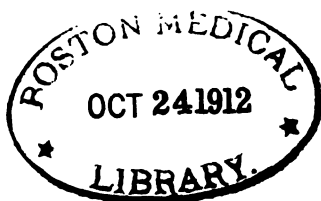
herausgegeben
vom
Deutschen Apothekerverein.

Bearbeitet
von
Dr. Heinr. Beckurts
Geh. Medizinalrat u. o. Professor an der Herzogl. techn. Hochschule in Braunschweig.

Unter Mitwirkung
von
Dr. G. Frerichs und **Dr. H. Frerichs**
a. o. Professor an der Assistent am Pharm. Institut
Universität Bonn. in Braunschweig.

39. Jahrgang, 1904.
(Der ganzen Reihe 64. Jahrgang.)

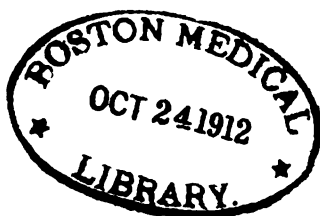
Göttingen
Vandenhoeck & Ruprecht
1906.



Inhaltsübersicht.

	Seite
I. Pharmakognosie	1
A. Arzneischatz des Pflanzenreichs	1
I. Allgemeiner Teil	1
II. Spezieller Teil	38
<p>Abietaceae 33. Acanthaceae 35. Algae, Anacardiaceae 37. Anonaceae 38. Apocynaceae 39. Araceae, Araliaceae 42. Asclepidaceae 43. Berberidaceae 44. Betulaceae, Bixaceae, Burseraceae 45. Cactaceae, Caesalpinjiaceae 50. Capparidaceae, Caprifoliaceae, Caryophyllaceae 53. Chenopodiaceae 55. Comelinaceae, Clusiaceae 56. Combretaceae 57. Compositae 58. Convolvulaceae 62. Cruciferae 63. Dioscoreaceae 64. Diosmaceae 65. Erythroxylaceae 66. Eucryphiaceae, Euphorbiaceae 67. Filices 68. Fungi 70. Gentianaceae, Geraniaceae 75. Gramineae, Iridaceae 76. Labiatae, Lauraceae 78. Lichenes 79. Liliaceae 80. Liquidambaraceae 81. Loganiaceae 82. Lycopodiaceae, Magnoliaceae, Malpighiaceae 84. Melanthaceae 86. Meliaceae 87. Mimosaceae 88. Myrtaceae 89. Myrsiniaceae, Orchidaceae 93. Palmae 94. Pangiaceae 95. Papaveraceae 96. Papayaceae 108. Papilionaceae 104. Passifloraceae 109. Piperaceae, Polygonaceae 110. Pomaceae, Primulaceae, Protaceae, Quercaceae 118. Ranunculaceae 114. Rhamnaceae 117. Rosaceae 118. Rubiaceae 119. Rutaceae 131. Sapotaceae 133. Scrophulariaceae 134. Sesamaceae, Smilaceae 137. Solanaceae 138. Sterculiaceae 144. Ternstroemiaceae 145. Tiliaceae 146. Umbelliferae 147. Valerianaceae 149. Zingiberaceae 150. Zygophyllaceae 151.</p>	
B. Arzneischatz des Tierreichs	152
II. Pharmaceutische Chemie	157
A. Allgemeiner Teil	157
Apparate	157
B. Spezieller Teil	197
a. Metalloide und deren anorganische Verbindungen	197
<p>Wasserstoff u. Sauerstoff 197. Chlor, Brom, Jod, Fluor 199. Schwefel 209. Stickstoff 212. Phosphor 216. Arsen 218. Antimon 221. Wismut 223. Bor 224. Kohlenstoff 226. Silicium 227.</p>	
b. Metalle und deren anorganische Verbindungen	228
<p>Natrium, Kalium, Ammonium 228. Calcium, Baryum, Strontium 238. Magnesium 241. Zink, Cadmium 244. Quecksilber 245. Aluminium 250. Eisen 251. Mangan 256. Chrom, Molybdän 258. Radium und radioaktive Stoffe 259. Zinn 262. Blei, Silber 263. Kupfer 265. Gold 267. Platin 268. Osmium 269.</p>	
c. Organische Verbindungen	270
i. Methanderivate	270
a. Kohlenwasserstoffe und zugehörige Verbindungen .	270
b. Einsäuerige Alkohole, Äther u. Substitute derselben	278

	Seite
c. Drei- und mehrsauerige Alkohole	283
d. Fettsäuren der Formel $C_nH_{2n}O_2$, Aldehyde und Ketone	284
e. Säuren der Formeln $C_nH_{2n}O_2$, $C_nH_{2n-2}O_2$, $C_nH_{2n-4}O_4$ etc.	297
f. Säureamide, Amidosäuren und Aminbasen	301
g. Ester höherer Fettsäuren (Fette und Wacharten)	304
h. Cyanverbindungen	310
i. Harnsäurederivate	318
k. Kohlensäurederivate	315
l. Kohlehydrate	317
2. Organische Verbindungen mit geschlossener Kohlenstoffkette.	327
I. Benzolderivate	327
a. Kohlenwasserstoffe und Derivate derselben	327
b. Phenole	328
c. Alkohole, Aldehyde, Säuren und zugehörige Verbindungen	334
d. Aminbasen	347
II. Verbindungen mit mehreren Benzolkernen	351
3. Heterocyklische Verbindungen	352
4. Ätherische Öle und Riechstoffe	357
5. Alkaloide	388
6. Glykoside und Bitterstoffe	408
7. Farbstoffe	417
8. Eiweißstoffe, Leims Substanzen und Fermente	419
III. Organo-therapeutische und Serum-Präparate	488
IV. Galenische Präparate	447
Allgemeines 447. Capsulae 449. Emplastra 450. Emulsionen, Extracta 451. Infusa, Linimenta, Olea 462. Pilulae, Sapones 464. Sirupi 468. Spiritus, Suppositoria 469. Tincturae 470. Unguenta 472. Vina 474. Verbandstoffe 475.	
V. Medizinische Chemie	477
VI. Chemie der Nahrungs- und Genussmittel	508
A. Allgemeiner Teil	508
B. Spezieller Teil	515
Milch 515. Butter u. Margarine 544. Käse 558. Eier 560. Fette u. Öle 563. Fleisch u. Fleischwaren 582. Nährpräparate 588. Gemüse, Konserven und Konservierungsmittel 594. Getreide, Mehl, Brot und Backwaren 601. Früchte und Fruchtsäfte 612. Zucker, Honig und andere Süßstoffe 620. Kakao und Schokolade 625. Kaffee und Tee 626. Gewürze 629. Bier 634. Wein 643. Spirituosen 656. Hefe 659. Essig 661. Wasser 662. Mineralwasser 678. Luft 675. Gebrauchsgegenstände 676.	
VII. Toxikologische Chemie	690
Literatur	705
a. Zeitschriften	705
b. Einzelwerke	707
Autorenverzeichnis	718
Sachregister	725



I. Pharmakognosie.

A. Arzneischatz des Pflanzenreiches.

I. Allgemeiner Teil.

Bemerkenswerte Erscheinungen auf dem Gebiete der Drogen im Jahre 1903; von G. Weigel¹.

Die wichtigsten Handelssorten der Drogen einschließlich einiger Gewürze, Genußmittel und ätherischer Öle; von G. Weigel².

Über die Einwirkung von Gasen auf die Pflanzen; von W. Wächter³.

Über die Erhaltung und den Anbau von Medizinalpflanzen; von Henry Kraemer⁴. Verf. weist darauf hin, daß eine Reihe von Arzneipflanzen durch unzweckmäßiges Einsammeln in Amerika dem Aussterben nahe gebracht sei, daß es sich lohne, die Kultivierung von Arzneipflanzen in geeigneten Gegenden energisch zu betreiben, und daß durch einen rationell betriebenen Anbau eine Verbesserung der Qualität der Drogen u. s. w., welche die betreffenden Pflanzen liefern, erzielt werden könnte. Die für gewisse Distrikte von Amerika in Betracht kommenden Pflanzen werden im einzelnen aufgeführt.

Louis Planchon⁵ hat eine Reihe *vegetabilischer Drogen* nach ihren charakteristischen Merkmalen beschrieben und ihnen diejenigen von ähplichen oder mit ihnen zu verwechselnden Pflanzenteilen u. s. w. gegenübergestellt. U. a. hat er die verschiedenen Jaborandiarten, die Harze von Terebinthaceen nach ihren Unterscheidungsmerkmalen tabellarisch zusammengestellt.

Untersuchungen über den Aschengehalt einiger Drogen veröffentlichte John C. Umney⁶. Verf. kommt zu dem Resultat, daß es im allgemeinen nicht angängig ist, Durchschnittszahlen aufzu-

1. Pharm. Centralh. 1904, 107, 125, 147, 167. 2. Ebenda 881, 905, 980, 947, 968, 988, 1009. 3. Apoth.-Ztg. 1904, 542. 4. Amer. Journ. of Pharm. 1903, 533. 5. Bull. de Pharm. de Sud-Est 1903, 457 u. 501. 6. The Pharm. Journ. 1903, 12. Dez., 879; d. Pharm. Ztg. 1904, 60.

stellen, da die Untersuchungsergebnisse zahlreicher anderer Autoren eine große Verschiedenheit aufweisen. Immerhin ist es jedoch interessant, auch diese neuen Resultate zum Vergleich mit heranzuziehen, um auf diese Weise die Möglichkeit zu gewinnen, eventuell Grenzzahlen für die höchste zulässige Aschenmenge aufstellen zu können, da abnorm hohe Zahlen doch meistens auf eine übermäßige Beimischung von Stengeln oder Anderem hinweisen. Folgende Tabelle gibt eine kurze allgemeine Übersicht über den Aschengehalt:

	Durchschnitt %	Grenzzahl %	Abnormitäten %
Cimicifuga-Rhizom	5,5	8	15,5—17,4 (Beimischung von Stengeln)
Coloquinthen	7,2—13,5	—	—
Folia Conii	13—14,5	16	16—18 (Asche der Stengel)
Cubeben	5,5—6,5	7	11 (Asche der Stiele)
Elaterium	3,2—6	10	19,1
Folia Jaborandi	3,8—5,6	7	—
Herb. Lobeliae	10,0—12	12	3,5 (Asche der Stengel)
Rhabarber	7,5—15	—	43,27
Folia Stramonii	13,6—20,3	20	—

Die Bestimmung der auflösbaren Bestandteile in Drogen und Präparaten; von P. van der Wielen¹. Während bei der Beurteilung von Drogen (Grundstoffen), welche, ohne das typische Äußere zu verändern, mit anorganischen Stoffen verfälscht sein können, wie Asa foetida, Galbanum, Ammoniacum, Glandulae Lupuli u. s. w., die Aschenbestimmung eine Rolle spielt, wird bei anderen Wert gelegt auf die Menge von löslichen Bestandteilen in diesem oder jenem Lösungsmittel, sei es Wasser bei Aloë, Katechu und Opium, oder Alkohol bei Tubera Jalapae, oder Äther bei Resina Podophylli, oder Chloroform bei Resina Jalapae. In jedem Falle wird das Menstruum mit Bezug auf den wirksamsten Bestandteil gewählt. Jedoch kann eine Bestimmung der löslichen Bestandteile allein nicht als ein scharfes Kriterium angesehen werden, wohl aber in Verbindung mit anderen Eigenschaften, als Äußeres, Geruch, Geschmack, Aschenbestimmung, zum Nachweis von Verunreinigungen oder Verfälschungen gute Dienste leisten. Die Hauptsache ist, eine Methode zu befolgen, welche bei möglichster Einfachheit genaue Resultate liefert; am wenigsten brauchbar hält Verf. den Weg, das nicht Gelöste zu wägen, besonders, wenn die Menge einigermaßen beträchtlich ist, oder wenn es sich um harzartige Stoffe handelt, welche beim Erwärmen schmelzen und das Trocknen auf dem Filter beschwerlich machen. Wenn man die Drogen (Grundstoffe) durch Ausziehen mit stets neuer Flüssigkeit erschöpfen will, wählt man die Verdrängungsmethode, verdampft den Auszug bzw. einen Teil

1. Pharm. Weekbl. 1904, No. 20.

und wägt; wo dieses nicht angeht, wie bei Aloë und Resina Jalapae, wird die Droge mit stets neuer Flüssigkeit mazeriert. Bei der Mazerationsmethode wird, wenn nicht anders vorgeschrieben ist, der Grundstoff mit der zehnfachen Menge Menstruum ausgezogen; war dieses Wasser oder Alkohol, so wird in einer besonderen Menge des Grundstoffes der Wassergehalt bestimmt, bei Äther und Chloroform werden diese über Chlorcalcium, ebenso wird vorher der Grundstoff getrocknet. Beim Filtrieren des Mazerats wird die erste Portion des Filtrats nicht zur Bestimmung verwandt, weil von dem aufgelösten Stoff ein Teil vom Filtrierpapier aufgesogen wird, das Übrige wird in einem gewogenen Kölbchen aufgefangen. Bei Chloroform und Äther wird die Flüssigkeit abdestilliert, der Rest in einer dünnen Schicht durch vorsichtiges Drehen auf dem Wasserbade bis zum völligen Verdampfen des Lösungsmittels auf die inneren Wandungen des Kölbchens verteilt. Bei Wasser und Alkohol wird das Filtrat in ein Schälchen mit Rührstab, deren Gewicht bekannt ist, gebracht, zur Trockne verdampft und, wie auch im obigen Falle, Kölbchen oder Schälchen bei 100° im Exsikkator getrocknet. In gleicher Weise verfährt man bei der Erschöpfungsmethode. Bei Anwendung von Alkohol und Wasser wird der Wassergehalt des ausgezogenen Grundstoffes in Rechnung gebracht in folgender Weise: Man habe 5 g Grundstoff mit 50 g Auszugsflüssigkeit, der Wassergehalt beträgt a %, dann hat man also $50 + \frac{5a}{100}$ Flüssigkeit. Nach der Mazeration werden 30 g abfiltriert mit einem Verdampfungsrest von b g, dann sind also abfiltriert $30 - b$ g Flüssigkeit, darin b g Rest, also ist $50 + \frac{5a}{100}$ g Flüssigkeit, x g Rest, wobei

$$(30 - b) : \left(50 + \frac{5a}{100} \right) = b : x$$

oder wenn die Formel verallgemeinert wird und die Menge des ausgezogenen Grundstoffes p, die Menge Auszugsflüssigkeit also 10 p, die Menge Filtrat q mit einem Rest b ist, dann würde sie lauten:

$$(q - b) : \left(10 p + \frac{10a}{100} \right) = b : x,$$

bei Wasser und Alkohol

$$x = \frac{(1000 p + p a) b}{100 (q - b)},$$

bei Chloroform und Äther, wo der Wassergehalt a = 0 ist:

$$x = \frac{1000 p b}{100 (q - b)} = \frac{10 p b}{q - b}.$$

Der Wassergehalt wird bestimmt, indem man den pulverförmigen Grundstoff in dünner Lage in einem Schälchen ausbreitet und bei 100° bis zum konstanten Gewicht trocknet. Verf. teilt folgende Untersuchungsergebnisse mit: *Opium* in zwei Proben. No. I enthielt 2,1 % Wasser, lieferte 53,4 % Trockenextrakt, No. II ent-

hielt 3,8 % Wasser, 59,3 % Trockenextrakt. Bei der Perkolation lösten sich bei No. I 57,8 %, bei No. II 64,4 % Substanz. Beim Perkolieren backte sich zum Schluß das Pulver durch einen Gehalt an kautschukartigen Stoffen derartig zusammen, daß keine Flüssigkeit mehr durchlief, dasselbe mußte mit der doppelten Menge reinen Sandes gemischt werden, was bei No. II geschah. Bei der Mazeration durch 24 Stunden mit der zehnfachen Menge Wasser wurden bei No. I an löslicher Substanz gefunden 52,7 %, bei No. II 59,4 %. Der Unterschied der Resultate bei der Perkolation und Mazeration erklärt sich so: Zunächst wird bei der Mazeration ein Teil der in Lösung gegangenen Substanz von dem nicht gelösten Pulver festgehalten. Dann hat der Umstand auf das Resultat Einfluß, daß schwer lösliche Bestandteile durch das große Übermaß von Flüssigkeit in Lösung gehen; wenn die abgelaufene Flüssigkeit fast keinen Verdampfungsrest mehr hinterläßt, gibt sie noch deutliche Alkaloidreaktion (Narkotin). Der Verdampfungsrest des Perkolats löst sich viel weniger klar in Wasser als der des Mazerats.

Katechu. Bei der Mazeration, wobei das Pulver mit der fünfzehnfachen Menge kochenden Wassers unter Ersatz des verdampften Wassers behandelt und die Flüssigkeit nach 24 Stunden filtriert wurde, betrug die Menge löslicher Bestandteile in einem Katechu mit 9,46 % Wassergehalt in zwei Bestimmungen 76,4 und 77,1 %, bei der Perkolation mit vorangegangener Mazeration 81,3 und 81,5 %.

Extractum Chinæ. Mit der zehnfachen Menge Wasser einen Tag mazeriert, wurden 56,1 % gelöst, bei der Perkolation 62,3 %. *Aloë.* Hier ist die Verdrängungsmethode nicht angebracht. Die Droge wurde mit der zehnfachen Menge kochenden Wassers übergossen und nach der Abkühlung und dem Ersatz des verdampften Wassers nach 24 Stunden wurde die Flüssigkeit filtriert und bestimmt. *Kapaloë* mit 6,23 % Wassergehalt enthielt 59,6 %, *Curaçaoaloë* mit 8,31 % Wassergehalt 72,5 % lösliche Stoffe. Wurde der Rückstand wiederholt (fünffmal) heiß ausgewaschen, so erhielt man bei *Kapaloë* 91,6 %, bei *Curaçaoaloë* 88,2 % lösliche Bestandteile, ein Zeichen, daß das Aloëharz in Wasser nicht vollständig unlöslich ist. *Myrrhe.* Eine Myrrhe mit 5,62 % Wassergehalt enthielt nach der Mazerationsmethode 66,4 % wasserlösliche Substanz, bei völliger Erschöpfung mit Wasser 68,3 %, bei Verwendung von 90 %igem Spiritus 43,2 % bzw. 46,4 % lösliche Stoffe. *Resina Podophylli.* Bei der Mazeration des vollkommen trockenen Pulvers mit wasser- und alkoholfreiem Äther wurden 58,1 % ätherlösliche Substanzen, bei der Verdrängungsmethode (nach der Mischung des Pulvers mit 2 Teilen Sand) 79,9 % erhalten. *Resina Jalapae.* Bei der Bestimmung des Jalapins, entsprechend der Vorschrift des Deutschen Arzneibuches, wurden bei der Mazerationsmethode 14,2 % (statt 10 %) gefunden. Behandelt man statt 2 g Harz mit 20 g Chloroform 2 g Harz mit 100 g Chloroform, so steigt die Menge löslicher Substanz auf 17,5 %. (Das Harz hatte Verf. selbst aus den Knollen bereitet.) Es ist also eine Frage, ob der Jalapingehalt durch Chloroform bestimmt werden kann. Bei Mischungen von *Resina Jalapae*

mit Resina Scammonii, welches fast ganz aus Jalapin besteht, zeigte es sich, daß 40 Teile des ersteren mit 60 Teilen des letzteren sich fast klar in Chloroform lösen (wegen der lösenden Einwirkung von Jalapin auf Convolvulin), während eigentlich etwa 34 % ungelöst bleiben mußten. Bei Pflanzenstoffen hat man einen anderen Faktor in Rechnung zu ziehen, die Diffusion der gelösten Bestandteile durch die Zellen der Gewebe. Von den in 46,5 %igen Spiritus löslichen Bestandteilen von Cortex Chinae zeigten sich bei der Mazeration 31,7 % löslich, bei der Perkolation 35,7 %, die Droge wurde sieben Tage mazeriert, dieselbe Droge mit demselben Spiritus gab nach eintägiger Mazeration 27,9 %, nach drei Tagen 29,6 %, nach sieben Tagen 31,4 % lösliche Substanz. Vergleichbare Resultate können nur beim Bestimmen nach derselben Methode erzielt werden. Bei der Mazerationsmethode, welche Verf. für die beste hält, reichen für Grundstoffe, die nicht aus Zellgewebe bestehen, zwei Tage aus, bei solchen mit Zellgewebe sind sieben Tage nötig; ist dabei Wasser das Menstruum, so setzt man diesem füglich etwa 1 % Phenol zu.

Der mikrochemische Nachweis des Zuckers in Drogen und anderen Pflanzenteilen läßt sich nach E. Senft¹ am besten mit Hilfe des von Emil Fischer eingeführten Zuckernachweises mittels essigsauern Phenylhydrazin bewirken, doch empfiehlt es sich aus Gründen, die in der Originalarbeit näher angeführt sind, an Stelle der wässerigen Lösung des Reagens eine solche in Glycerin anzuwenden. Man hat dabei gleichzeitig auch eine Flüssigkeit, in der die Zuckerarten schwer löslich sind und welche, um das Übertragen zu ersparen und die damit meist verbundene Schädigung der Objekte zu verhindern, eventuell zugleich als Einschlußflüssigkeit dienen könnte. Zur Ausführung der Reaktion werden auf dem Objektträger je ein Tropfen der Phenylhydrazin- und Natriumacetatlösung mit einer Präpariernadel innig vermischt und der Schnitt des fraglichen Objektes hineingelegt. Das mit dem Deckgläschen bedeckte Präparat legt man beiseite, um es nach einigen Stunden und den zweiten Tag zu untersuchen. Ein zweites, ebenso hergestelltes Präparat wird auf siedendem Wasserbade eine halbe Stunde erwärmt und auskühlen gelassen. Bei zuckerhaltigen Schnitten gibt sich schon während des Erwärmens die Reaktion durch eine intensive Gelbfärbung der Schnitte selbst, sowie auch der dieselben umgebenden Flüssigkeit kund. Gewöhnlich schon beim Abkühlen des Präparates kann man unter dem Mikroskope sehr schöne Garben oder Büschel des Osazons wahrnehmen, welche teils im Gewebe selbst, teils außerhalb des Schnittes und da besonders am Rande des Deckgläschens sich abgeschieden haben. Fast alle Zuckerarten geben nach längerer Einwirkung auch in der Kälte das Osazon; das Erwärmen führt aber eine wesentliche Abkürzung der Reaktion herbei. Nur Saccharose geht in der Kälte mit essigsauern Phenylhydrazin auch nach langer Einwirkung des Reagens keine Verbindung ein; man ist somit durch diese Reaktion imstande, im Gewebe

1. Monatsh. f. Chem. 1904, 897.

Saccharose von Dextrose resp. Lävulose zu unterscheiden. In der beschriebenen Weise hat Senft in einer ganzen Anzahl von Pflanzen und Früchten, sowie in einigen wichtigeren Drogen die entsprechenden Zuckerarten nachgewiesen, z. B. in Fol. *Convallariae majalis* und Flores *Verbasci*.

Über das Vorkommen der Saccharose in Pflanzen hat Bourquelot¹ Untersuchungen angestellt, die ergeben haben, daß die Saccharose in den Phanerogamen sehr weit verbreitet ist. Bald begleitet sie Reservestoffe jeder Art, bald ist sie selbst hauptsächlichster Reservestoff, bald ist sie wanderndes Nährmittel. Die Saccharose scheint hiernach weiter verbreitet zu sein, wie die Glykose. Über die gefundenen Mengen möge erwähnt werden: frische Wurzel von *Paeonia officinalis* 3,88 %, frische Knollen von *Colchicum autumnale* 2,39 %, frisches Pericarp von *Cocos Yatai* 2,50 %, trockene Samen von *Ruscus aculeatus* 3,60 %, trockene Frucht von *Coriandrum sativum* 0,54 %, von *Carum Carvi* 1,22 %, der trockene Same von *Pistacia vera* 3,26 %, von *Eryum Lens* 0,74 %, von *Aucuba Japonica* sogar 27,0 %. Häufig fanden sich nur geringe und nicht genau bestimmbare Spuren, so in der frischen Wurzel von *Gentiana lutea* und der trockenen Frucht von *Petroselinum sativum*.

Tabelle zur Bestimmung von Stärkesorten. Zur Erleichterung der Unterscheidung der wichtigsten Stärkemehle hat Dufour² ihre Merkmale in folgender Tabelle zusammengefaßt:

(Tabelle siehe folgende Seite.)

Über das Vorkommen von Salicylsäure in Pflanzen; von A. Desmoulière³. Nach dem Verfahren von Mandelin wurde freie Salicylsäure in verschiedenen Violaarten nachgewiesen. Beim wilden Veilchen (*Viola tricolor*) wurde auf die ursprüngliche Form dieser Verbindung gefahndet und nach Analogie der von Bourquelot bei *Monotropa Hypopitys* angestellten Versuche wahrscheinlich gemacht, daß es sich um ein Glykosid handelt, welches unter der Einwirkung eines gleichzeitig vorhandenen Ferments Salicylsäuremethylester abspaltet. Der Gehalt an Salicylsäure beträgt pro Kilo in verschiedenen Kirschen von 0,15—0,21 g pro Kilo, bei *Calendula officinalis* aber 0,430 g.

Die Anatomie essbarer Beeren; von A. L. Winton⁴. Verf. untersuchte *Fragaria*-, *Rubus*-, *Ribes*- und *Vaccinium*-Arten zu dem Zwecke, eventuell einen Nachweis dieser Früchte in Konserven und ähnlichen Zubereitungen auf mikroskopischem Wege zu ermöglichen. Verf. fand, daß ein Nachweis sehr wohl möglich sei und gab eine mit Abbildungen versehene Beschreibung der für diesen Zweck in Betracht kommenden Zellpartien.

Über einige Merkwürdigkeiten von Medizinalpflanzen berichtete

1. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, 611. 2. Agr. prat. des pays chauds 9, II, 290; d. Pharm. Centralh. 1904, 25. 3. Journ. de Pharm. et de Chim. 1904, 121. 4. Americ. Journ. of Pharmac. 1904, 428.

Körner über 6 μ groß.			
Umriß nicht vielkantig oder vieleckig.			
Rund, eiförmig oder gleichförmig, ohne Kanten.			
Schichtung im Wasser unsichtbar, wenigstens im Wasser.			
Umriß vielwinkelig; Vieleck mehr oder weniger regelmäÙig.	In Gruppen weniger und von 6 μ weniger	In Körnchen vielkantig und unregelmäÙig, 4–6 μ	
Umriß vielwinkelig; Vieleck mehr oder weniger regelmäÙig.	Vereinzelte, abgerundet, 2–5 μ	Zusammen- gesetzt.	<i>Oryza sativa</i> L.
			<i>Colocasia esculenta</i> Shott.
Umriß vielwinkelig; Vieleck mehr oder weniger regelmäÙig.	Vereinzelte.	Vielkantig, Kanten unregelmäÙig, 24 μ	<i>Dolichos tuberosus</i> L.
			<i>Avena sativa</i> L.
Umriß vielwinkelig; Vieleck mehr oder weniger regelmäÙig.	Vereinzelte.	Kanten des Vielecks, 3–15 μ	<i>Polygonum Fagopyrum</i> L.
			<i>Zea Mais</i> L.
Umriß vielwinkelig; Vieleck mehr oder weniger regelmäÙig.	Vereinzelte.	Kanten des Vielecks, 3–15 μ	<i>Dolichos tuberosus</i> L.
			<i>Dioscorea alata</i> L.
Umriß vielwinkelig; Vieleck mehr oder weniger regelmäÙig.	Vereinzelte.	Kanten des Vielecks, 3–15 μ	<i>Maranta arundinacea</i> L.
			<i>Cureuma longa</i> L.
Umriß vielwinkelig; Vieleck mehr oder weniger regelmäÙig.	Vereinzelte.	Kanten des Vielecks, 3–15 μ	<i>Cycas circinalis</i> L.
			<i>Manihot utilisima</i> .
Umriß vielwinkelig; Vieleck mehr oder weniger regelmäÙig.	Vereinzelte.	Kanten des Vielecks, 3–15 μ	<i>Batatas edulis</i> Choisy.
			<i>Soya hispida</i> Savi.
Umriß vielwinkelig; Vieleck mehr oder weniger regelmäÙig.	Vereinzelte.	Kanten des Vielecks, 3–15 μ	<i>Voandzeia subterranea</i> .
			<i>Mucuna edulis</i> Adans.
Umriß vielwinkelig; Vieleck mehr oder weniger regelmäÙig.	Vereinzelte.	Kanten des Vielecks, 3–15 μ	<i>Vigna Catjang</i> Savi.
			<i>Pisum sativum</i> L.
Umriß vielwinkelig; Vieleck mehr oder weniger regelmäÙig.	Vereinzelte.	Kanten des Vielecks, 3–15 μ	<i>Cajanus indicus</i> DC.
			<i>Cicer arietinum</i> L.
Umriß vielwinkelig; Vieleck mehr oder weniger regelmäÙig.	Vereinzelte.	Kanten des Vielecks, 3–15 μ	<i>Sagus Rumphii</i> Bl.
			<i>Solanum tuberosum</i> L.
Umriß vielwinkelig; Vieleck mehr oder weniger regelmäÙig.	Vereinzelte.	Kanten des Vielecks, 3–15 μ	<i>Triticum sativum</i> L.
			<i>Canna edulis</i> L.
Umriß vielwinkelig; Vieleck mehr oder weniger regelmäÙig.	Vereinzelte.	Kanten des Vielecks, 3–15 μ	<i>Phaseolus vulgaris</i> L.
			<i>Lens esculenta</i> Gr. & God.
Umriß vielwinkelig; Vieleck mehr oder weniger regelmäÙig.	Vereinzelte.	Kanten des Vielecks, 3–15 μ	<i>Sorghum vulgare</i> Pers.
			<i>Canavalia gladiata</i> Adans.

J. R. Jackson¹. *Adansonia digitata*, ein afrikanischer Baum, und *Adansonia Gregorii*, in Australien einheimisch, liefern in einer Zubereitung ihres Fruchtfleisches ein kühlendes, fieberwidriges Getränk, in ihrer Rinde gleichfalls ein bitterschmeckendes Antipyretikum, das von den Eingeborenen häufig an Stelle von Chinarinde Anwendung findet. Auch den Blättern wird heilkräftige Wirkung zugeschrieben, während das Holz antiseptische Eigenschaften besitzen soll. Als merkwürdig wird die auffallend große, 1 Fuß lange Frucht, sowie das außerordentlich hohe Alter der Bäume, bis zu 5000 Jahren (?), erwähnt. *Bombax malabaricum*, der indische Seidenwollenbaum, liefert durch eine krankhafte Veränderung in den Zellen der Rinde eine Art Gummi, *Mocharas* genannt, der infolge seiner adstringierenden Eigenschaften (tanninhaltig) gegen Diarrhöe und Dysenterie Anwendung findet. Die Blüten werden in einer besonderen Zubereitung gegen Hämorrhoiden gebraucht. Die Rinde gilt als Stimulans und Tonikum, in größeren Dosen sogar als Emetikum. Wichtig vom kommerziellen Standpunkt aus sind seine Seidenhaare, in welche die Samen eingebettet sind, die ebenso wie der Kapok des weiterhin beschriebenen Baumes *Eriodendron anfractuosum* als Füllungsmaterial für Kissen u. s. w. dienen. Ferner wird noch *Cochlospermum Gossypium* und *Calotropis gigantea* näher erwähnt.

Über Pflanzensamen mit Fett spaltenden Fermenten hat S. Fokin² berichtet. Verf. hatte, angeregt durch Konnsteins³ Auffinden eines Fermentes im Ricinussamen, gegen 30 Arten von Ölsamen, die in Mittelrußland vorkommen, untersucht. Die Wirkung der Mehrzahl derselben war nur eine geringe. So ergaben die Samen von *Prunella vulgaris* und *Aquilegia* bis zu 11 %, *Cynoglossum* 30 % Fettsäure bei Anwendung von 24 % Samen. Nur *Chelidonium majus*-Samen waren so ergiebig, daß dieselben statt der Ricinussamen verwendet werden können. Es wurde Sonnenblumenöl benützt. 27 % Samen erzeugten in zwei Tagen 93,75 % und in drei Tagen 95,1 % Fettsäuren, 11 % Samen in zwei Tagen 92,6 % und in drei Tagen 93,1 % Fettsäuren. Nach Ansicht des Verfs. wäre es noch nicht genügend bewiesen, daß die Samen ein Ferment enthalten, wenn sie 10—30 % Fettsäure abspalteten. Diese Anschauung erhärtet er dadurch, daß alte Mohnsamen gar keine, frische dagegen 16 % Fettsäuren abspalten. Zwischen der Samenmenge — also auch der des Fermentes — und der erhaltenen Menge Fettsäure besteht bei den Samen von *Ricinus* und dem von *Chelidonium* ein Zusammenhang. Dagegen lieferte *Cynoglossum* nie mehr als 30 % Fettsäuren, ganz gleich, ob 24 oder 100 % Samen verwendet wurden. Auch *Linaria vulgaris* lieferte bei Anwendung von 30—80 % 64—90 % Fettsäuren. 20—30 % hatten dieselbe Wirkung, wie 4—5 % Ricinussamen. Die in den Samen enthaltenen Bitterstoffe sollen die Reaktion ungünstig beeinflussen, ebenso wie die Menge der freien Säure, des Wassers und die Be-

1. The Pharm. Journ. 1904, 611; d. Pharm. Ztg. 1904, 1105. 2. Russ. Journ. d. phys.-chem. Ges. 1903. 3. Dies. Bericht 1903, 507.

reitungsart der Emulsion für die Ausbeute an Fettsäuren nicht bedeutungslos ist. Zu bemerken ist noch, daß Verf. mit frischen, ungeschälten Samen arbeitete. Weiterhin hat Verf.¹ noch 60 weitere Pflanzenarten einer Untersuchung unterzogen, wobei er bei etwa der Hälfte derselben fettspaltende Eigenschaften nachweisen konnte. Die Wirkung war mit Ausnahme von *Linaria vulgaris* schwach (10—30 %).

Über Säureausscheidung der Pflanzenwurzel. Die früher herrschende Ansicht, daß es den Wurzeln der Pflanzen möglich sei, durch Ausscheidung organischer Säuren, wie Äpfelsäure, Weinsäure, Zitronensäure, selbst auf solche Bodenbestandteile lösend zu wirken, die, wie z. B. Tonerde oder Eisenphosphate, im Boden durch die Verwitterungsprozesse selten in gelöster Form dargeboten werden, wohl aber der Pflanze unentbehrlich sind, war durch Versuche Czapeks ins Wanken geraten. Dem gegenüber stellte Prianschnikow² fest, daß die Pflanzen im Stande sind, mehr Phosphorsäure aus den erwähnten schwer löslichen Phosphaten zu entnehmen als beispielsweise Essigsäure, mehr noch die Zitronensäure, daraus zu lösen vermögen.

Zur Erklärung der bekannten Reaktionen auf Holzsubstanz; von V. Graf³. Die Holzsubstanz besteht im wesentlichen aus Vanillin, Methylfurfurol, Coniferin und Brenzkatechin, welche teils mit der Membranzellulose in ätherartiger Bindung stehen, teils im Harz aufgenommen sind, zum geringsten Teil sich frei in der Membran finden. Daß Coniferin die Ursache der blauen Färbung bei Behandlung von Holz mit Phenol, Salzsäure, chloresäurem Kali bildet, wurde entsprechend den Befunden von Tiemann, Haarmann und v. Höhnelt bestätigt. Vanillinvorkommen wurde auch in der Sulfitablauge der Zellulosefabrikation nachgewiesen. Die Grünfärbung des Holzes durch Salzsäure ist dem Methylfurfurol in Verbindung mit dem Coniferin zuzuschreiben. Die mittlere Methylzahl der Holzsubstanz ist 48. Die Intensität der Färbungen mit den Holzstoffreagentien erklärt sich aus der Empfindlichkeit der Phenolfarbstoffe überhaupt, andererseits aus der außerordentlich feinen Verteilung der Holzsubstanzen durch das Harz, schließlich aus der Fähigkeit der Zellulose, eingedrungene Substanzen mit großer Zähigkeit festzuhalten. Die sogen. Mäulesche Reaktion auf Holzsubstanz bezieht sich, soweit die Untersuchung bis jetzt geführt wurde, auf dieselben Körper, die auch mit den älteren Holzstoffreagentien in Aktion treten⁴.

Praktische Verwertung der Vanillinsalzsäurereaktion; von M. Winckel⁴. Obgleich das Eintreten der Vanillin-Salzsäurereaktion ein sehr mannigfaltiges ist, kam Verf. dennoch zu dem Resultate, daß dieselbe ein wertvolles Reagens ist: a. zum mikroskopischen Nachweis von *Ceratonia Siliqua* im Kaffeepulver, b. zum Nachweis von *Phoenix dactylifera*, c. von *Acorus Calamus*, d. zur

1. Russ. Journ. d. phys.-chem. Ges. 1903, 1197.

2. Ber. d. D. Bot.

Ges. 1904, 184.

3. Österr. Chem.-Ztg. 1904, Nr. 16, d. Pharm. Ztg. 1904, 918.

4. Pharm. Ztg. 1904, 925.

Unterscheidung der Herabohnyrthe von anderen Harzen, e. zum Nachweis der Fermente und f. zur Gruppierung der Gerbstoffe.

Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens; von Th. Peckolt¹. Verf. setzte seine Mittheilungen fort. Von der Familie der *Sapotaceae* existieren in Brasilien bis jetzt 9 Gattungen mit 104 Arten, von denen 64 Arten Volknamen haben. Sie sind meist Holzgewächse und besitzen in allen Theilen in ungleicher Verteilung Milchsaft führende Secretdrüsen. Die Früchte vieler sind saftige Beeren von der Größe der Stachelbeere bis zu der einer großen Apfelsine. Die vielfach ölreichen Samen werden zu industriellen Zwecken und als Heilmittel benutzt. Blätter und Rinde sind Volksheilmittel, nur eine einzige liefert officinelle Rinde. Der reichlich fließende Milchsaft liefert eine Guttapercha ähnliche Substanz, ist aber von den meisten Bäumen nicht näher untersucht. Das feste Holz ist geschätzt als Nutzholz. *Mimusops balata* Fr. Allem. Wird von den Eingeborenen Massaran dúba, Massaran dúva und Apraiú genannt. Der bei der Verwundung reichlich fließende Milchsaft wird vielfach als Pflaster oder als Kitt für Holz- und Tongefäße verwandt. Baumwollenzeug damit bestrichen, wird zu wasserdichten Kleidern und Decken verwendet. Pflanzenfasern damit getränkt, braucht man zum Kalfatern der Kähne. Den Kautschuksammlern dient er zum Verfälschen des Kautschuks. Der Milchsaft von *Mimusops subsericea* Mart., bekannt als Cumbirá, wird von den Indianern genossen, das Volk benutzt ihn als Ersatz der Sahne zum Kaffee. Ebenfalls wird der Milchsaft von *Mimusops floribunda* Mart. genossen. Das weiße zähe Holz ist zu Werkzeugen u. s. w. verwendbar. *Mimusops coriacea* Miqu. ist von den Portugiesen eingeführt und wird allgemein kultiviert als Abricó do mato — wilde Aprikose. Im Fruchtfleische wurden gefunden: Wasser 72,673, guttaperchaähnliche Substanz 0,537, fettes Öl 0,056, Eiweiß 1,15, freie Säure 1,05, Glykose 7,25, Stärkemehl 0,482, Extrakt 7,14, Asche 6,133%. In der Fruchtschale fand Peckolt Wasser 57,912, Wachs 1,715, Harz 2,56, Gerbsäure 1,115%. Der Samenkern enthält Wasser 32,087, fettes Öl 1,508, Gallussäure 0,3, amorphen Bitterstoff 1,628%. Der Bitterstoff besitzt einen ekelerregend bitteren Geschmack. Wahrscheinlich enthalten die Samen auch Saponin. Von *Mimusops balata* Gaertn. werden die kirschgroßen Beeren vom Volke genossen. Die Extraktion des Milchsaftes ist besonders in den drei Guayanas ein bedeutender Industriezweig, wo die koagulierte Milch als Balata exportiert wird. *Mimusops excelsa* Fr. Allem liefert einen reichlich ausfließenden Milchsaft von der Konsistenz der Sahne, derselbe ist wohlschmeckend, besitzt aber einen eigentümlichen Beigeschmack, von welchem er durch Vermischen mit etwas Wasser und Kolieren befreit wird. Mit Zucker gekocht wird der Saft als Hustensaft verwendet. Die Rinde von *Mimusops triflora* Fr. Allem wirkt brechenenerregend. In den frischen Beeren von *Bumelia obtusifolia* R. et S. var. y.

1. Ber. d. D. pharm. Ges. 1904. 28. 168. 308. 872. 465.

excelsa Bg. enthalten Wasser 71,25, elastische Substanz 1,312, krystallinisches Harz 4,042 und Glykose 3,05 %. Die frischen entschälten Samen enthalten 32,5 % Wasser, 16,667 % fettes, geruchloses Öl mit nußartigem Geschmack und 2,222 % Asche. Das Samenpulver ist in der Dosis von 0,5 g zweistündlich ein Volksmittel gegen Wechselfieber; ebenso das Dekokt der styptisch bitter schmeckenden Rinde. Von *Sideroxylon rugosum* R. u. S. ist die weiße Pulpe süß und ein beliebtes Walddobst. *S. elegans* A. D. C. und *S. crassipedicellatum* Mart. u. Eichl. liefern sehr festes Holz. Von letzterem wird das Dekokt der Blätter vom Volke als Diuretikum benutzt. Die Früchte und Samen sind ein beliebter Leckerbissen. Von *Sapota Achras* Mill. finden die Früchte Verwendung. Letztere sind von Peckolt eingehend untersucht worden, ebenso die Blätter und Rinde. Die Samen sollen auflösend und harntreibend wirken. Ein Tee der Blätter wird vom Volke als magenstärkend, in stärkerer Dosis als Diaphoreticum, gestoßen mit etwas Wasser und Rohzucker als reifender Umschlag bei Abzessen u. s. w. benutzt. Das Dekokt der Rinde soll bei Wechselfieber wirksam sein. *Labatia macrocarpa* Mart. liefert ein weißes, saftiges Fruchtfleisch von pflaumenartigem Geschmack. — Von *Lucuma*-Arten, die Verf. früher bereits beschrieben hat, bringt Verf. nur einige Benennungen und Litteraturangaben. Das Pulver der Rinde von *Chrysophyllum ebenaceum* Mart. gilt beim Volke als Specificum gegen Diarrhöe. Eine Tinktur von einem Teil frischer Rinde und vier Teilen Zuckerbranntwein hat den Ruf als heilkräftig bei Uterusleiden und Unfruchtbarkeit. Das Dekokt der Blätter von *Chrysophyllum imperiale* Bth. et Hock wird vom Volke als Diuretikum, die Rinde bei Wechselfieber gebraucht. Die Blätter sind geruchlos, von eigentümlich krautartigem, schwach bitterem Geschmack, die Rinde anfänglich geschmacklos, dann von ekelerregendem, schwach kratzend bitterem Geschmack. Der Genuß der Pulpe von *Chr. perfidum* Fr. Allem hat toxische Folgen. Das Dekokt der Blätter von *Chr. obtusifolium* Fr. Allem dient als Umschlag bei Kontusionen, das der Rinde zur Waschung unreiner Wunden.

Von der Familie der *Cucurbitaceae* werden in der Flora brasiliensis 30 Gattungen mit 138 Arten und 117 Varietäten aufgeführt; vom Volke werden nur 70 Arten benutzt. Mehrere eingeführte Cucurbitaceen liefern wohlschmeckende Nahrungsmittel; eine Gattung wird, als Gefäßlieferant, selbst von den jeder Kultur abholden Indianerstämmen gebaut. Die in Brasilien einheimischen Gattungen sind — die kleinen Sixyosfrüchte ausgenommen — ungenießbar, liefern jedoch in der Mehrzahl stark wirkende Heilmittel, welche leider bisher nur mangelhaft erforscht sind. Erwähnt seien im einzelnen die folgenden: *Lagenaria vulgaris* Ser. liefert mit ihrer festen, dauerhaften Fruchtschale den von den Städten entfernt Wohnenden Trinkschale, Wassergefäß, Teller, Flasche, Pulverhorn u. s. w., den Negern das Musikinstrument. Das Mesokarp der unreifen Früchte wird als Gemüse genossen und ist im Geschmack der gekochten Gurke ähnlich. *Sechium edule*

Sw. und *Cucumis Anguria* L. liefern ebenfalls Gemüse. *Cucumis sativus* L. gedeiht gut und ist überall als „Pepino“ bekannt, ebenso *Cucumis Melo* L., der in verschiedenen Varietäten kultiviert wird. Die Wurzel soll abführend und brechenerregend wirken, sie wird aber nicht benutzt. Die Samenkerne liefern 38,95% farbloses fettes Öl, das als Speiseöl benutzt wird. Die frischen Samen sollen milchvermehrend wirken und werden von stillenden Frauen genommen. Der Genuß der wohlschmeckenden, bis 15 kg schweren Früchte von *Citrullus vulgaris* Schrad. dient den Arbeitern in der Gluthitze zur Erquickung. Der Saft des Fruchtfleisches geht rasch in Gärung über, der durch Destillation erhaltene Weingeist hat einen eigenartigen Geruch und Geschmack und giebt mit dem zur Sirupkonsistenz eingedampften Saft einen wohlschmeckenden Likör. Aus den Samenkernen wird mit Zucker ein Pulver bereitet, das, in den Apotheken als „Orchata de melancia“ verkauft, mit Wasser gemischt als Ersatz der Mandelmilch dient. — *Cucurbita Pepo* L. wird als Viehfutter, *C. moschata* Duch. als Zierpflanze angebaut. Umschläge vom gestoßenen Fruchtfleische der *Sicana odorifera* Naud., die in den Gärten kultiviert wird, sollen zur schnellen Reifung von Abszessen und Furunkeln dienen. Eine Emulsion der Samen gilt beim Volke als energisch wirkendes Emmenagogum. Das dichte, verworrene Gewebe von feinen, bindfadendicken, elastischen holzigen Fasern der Früchte von *Luffa aegyptiaca* Mill. enthält Saponin (in frischem Zustande 4,355%). Die reifen Früchte werden von den Wäscherinnen als Ersatz der Seife benutzt. Zum häuslichen und industriellen Gebrauch wird die entwickelte Frucht, wenn die Schale hellgrün wird, abgeschnitten, von Schale und Samen befreit, das Fasergeflecht 12 Stunden in Wasser gelegt, gut gewaschen, ausgedrückt und diese Arbeit so oft wiederholt, bis das Fasergewebe rein weiß ist, dann an der Luft getrocknet. Dieses maschige poröse Gewebe absorbiert das Wasser wie ein Badeschwamm und ist dauerhafter als Schwamm. Das Decokt der reifen, noch saftigen Frucht gilt als energisch wirkendes Emetokathartikum. Das Volk kocht die Samen zur Ölgewinnung, das als Einreibung bei trockenen Flechten verwendet wird. — Das Gewebe von *Luffa acutangula* Roxb. findet Verwendung wie das der vorher beschriebenen Art. — Die Frucht von *Luffa operculata* Cogn. wird vom Volk als Abführmittel gegen Wassersucht, eine Tinktur davon gegen Syphilis, Amenorrhöe genommen. — Das Fasergewebe ist ein wichtiges Heilmittel und verdient ausführliche therapeutische Versuche. In Europa wird es nicht benutzt, obwohl von Bahia nach England Quantitäten exportiert werden, welche wohl nicht in den Handel kommen, aber wahrscheinlich zur Bereitung eines Geheimmittels dienen. Durch Ausziehen des Fasergewebes mit Alkohol vom spezifischen Gewichte 0,815 und weitere Reinigung isolierte der Verfasser kristallisiertes „*Luffanin*“, ferner gewann er einen Bitterstoff: *Buschanin*, auch ließ sich Saponin nachweisen neben Harzsäuren, fettem Öl und anderen Stoffen. Die reifen Früchte von *Momordica*

Charantia L geben mit gleichen Teilen Arachisöl gestoßen, einige Tage an der Sonne digeriert und ausgepreßt, ein Wundheilmittel für Pflanze. Der ausgepreßte Fruchtsaft gilt mit gleichen Teilen Rizinusöl gemischt als Anthelminticum, auch wird derselbe als wirksames Mittel bei der Hühnerkrankheit Pips (Gogo benannt) dem Huhne in kurzen Zwischenräumen zu einigen Tropfen eingegeben. Die Blätter werden in frischem Zustande vielfach angewandt. Das Dekokt derselben wird bei Gelenkrheumatismus, der ausgepreßte Saft teelöffelweise bei gastrischem Fieber genommen. Die Leprakranken machen Umschläge der frischen Blätter zur Linderung der Schmerzen. Den Wäscherinnen dienen die Blätter als Ersatz der Seife. Die Wurzel soll abführend, in größerer Dosis brechenenerregend wirken. Von den Sklavinnen wurde sie als Abortivum benutzt; eine Tinktur der feinsten Wurzel mit gleichem Teile Alkohols soll in der Dosis von 10—15 Tropfen als Aphrodisiakum wirken. Aus den Blättern isolierte Peckolt das *Momordicin* in einer Menge von 0,008 %. Die dicke fleischige Wurzel von *Melancium campestre Nand.* dient als Drasticum, ebenso das Pulver der getrockneten Früchte von *Melothria cucumis Vellos.* und *Melothria fluminensis Gardn.* Der Saft der Blätter der letzteren wird bei Augenflecken (Albugo) ins Auge geträufelt. Auch die Früchte von *M. punctatissima Cogn.* wirkt als starkes Abführmittel, in größerer Dosis verursacht sie Kolik und Erbrechen. Das Dekokt der Blätter dient in Form des Klysters als Resolvens. Die knollige, fleischige Wurzel von *Willbrandia verticillata Cogn.,* von unangenehmem Geschmack und drastischer Wirkung, ist beim Volke als Heilmittel hochgeschätzt bei Wassersucht, Leber- und Milzaffektionen infolge von Wechselfieber, Emmenagogum, namentlich bei Syphilis als Ersatz des Quecksilbers. Auch die Wurzel von *W. hibiscoides Manso* wird auf gleiche Weise gebraucht. Die Früchte dieser Art werden bei chronischen Erysipelas angewendet. Die Früchte von *Apodanthera laciniosa Cogn.* werden vorzugsweise in der Veterinärpraxis als Drastikum angewendet, während die Wurzel von *A. smilacina* nicht drastisch wirkt. *Anguria ternata Roem.* liefert eine mild drastisch wirkende Wurzel, während das Dekokt der kleinen rübenartigen Wurzel von *A. Warminggianu Cogn.* als Getränk bei Harnbeschwerden dient. Das Dekokt des Rhizoms von *Anguria umbrosa Kth.* dient als Getränk bei herpetischen Ausschlägen, als Waschung das Dekokt der Blätter. Als Zierpflanzen werden einige *Gurania*-Arten erwähnt, von denen einzelne fleischige Wurzeln mit blutreinigender Wirkung liefern. Die Wurzel von *Ceratosanthes Hilariana Cogn.* wird von den Steppenbewohnern bei sekundärer Syphilis angewandt, ebenso die verdickte Wurzel von *Cucurbitella Duriaei Cogn.* Die Früchte von *Abobra tenuifolia Cogn.* besitzen eine energisch drastische Wirkung. Ein vielfach benutztes Drastikum sind die Samen von *Cayaponia caboela Mart.* Als Abführmittel benutzt das Volk einen Samenkern, welcher, mit Zucker gestoßen, mehrere schmerzlose Stuhlgänge bewirkt. Die Samen enthalten 13,66% fettes hellgelbes Öl von unangenehmem

Geruch und kratzend bitterem Geschmack. Eine Reihe von *Cayaponia*-Arten finden ebenfalls als Abführmittel Verwendung. *Trianosperma*-Arten werden bei verschiedenen Krankheiten als Heilmittel angewendet, verschiedene liefern in den Wurzeln oder Früchten teilweise drastisch wirkende Abführmittel. Die vollständig entwickelten, doch noch grünen Früchte von *Trianosperma diversifolia* haben den Ruf als heilkräftig bei Diabetes. Dieselben enthalten 0,0324 % *Trianospermin*. Die Blätter werden bei Keuchhusten angewendet. Die Wurzeln von *Perianthopodus Espelina Manso* liefert in der Wurzel ein geschätztes Heilmittel als Tonikum und Drastikum. Das Volk benutzt auch die frische Wurzel als Antidot bei Schlangenbiß und Skorpionstich. Aus der Wurzel konnte Peckolt ein kristallinisches Produkt, welches einen lange anhaltenden bitteren Geschmack besitzt, isolieren, das er *Perianthopodin* nannte. Auf gleiche Weise wird die Wurzel von *P. Weddellii Naced.* verwendet. Die Wurzel von *Echinocystis muricata Cogn.* dient als Abführmittel, eine Emulsion der Samen als Diuretikum. Die Früchte von *Sycios polyacanthos Cogn., S. Martii Cogn.* und *S. quinquelobatus Cogn.* besitzen gurkenähnlichen Geschmack und bilden eine beliebte Konserve. Die Samen von *Sicydium monospermum Cogn.* enthalten 29,95 % fettes Öl von unangenehm ranzigem Geruch. Sie dienen als Drastikum, sowie bei Flatulenz und Wassersucht. Die Samen von *Feuillea trilobata* sind beim Volke ein Antidot bei Schlangenbissen, Skorpion- und Wespenstichen, sowie bei vegetabilischen Giften. Die Wirkung beruht wohl auf der drastischen Wirkung. Ebenso wirken die Samen von *Feuillea albiflora Cogn.* Von *Aniosperma passiflora Manso* werden nur die Samen gebraucht, und zwar bei Dyspepsie, Blähungen und Unterleibsstockungen.

Von den *Labiatae* hat die Flora Brasiliens inklusive der verwilderten nicht brasilianischen Pflanzen 22 Gattungen mit 348 Arten und Varietäten, von denen 59 Arten vom Volke benutzt werden. Die Glieder dieser Familie sind in der Mehrzahl reich an ätherischen Ölen und Harzen, mehrere enthalten einen amorphen Bitterstoff, doch selten Glykoside und Alkaloide. Die Blätter von *Ocimum canum Sims.* sollen schweißtreibend und diuretisch wirken. Der Saft der Blätter von *O. gratissimum* wird bei Wechselfieber angewendet. Der ausgepreßte Saft der Blätter von *O. basilicum* dient als Anthelminticum bei Kindern. *O. carnosum Lk. et Otto*, *O. nudicaule Bth.* und *O. micranthum* besitzen aromatische Blätter, die als Antikolikum und Antispasmodikum angewendet werden. Die Blätter von *Peltodon radicans Pohl* sind ein beliebtes Volksmittel bei katarrhalischen Affektionen und Kolik und dienen als Diuretikum. Als Antidot bei Schlangenbissen sowie zu aromatischen Bädern dienen die Blätter von *Marsypianthes hyptoides Mart.* Eine Reihe von *Hyptis*-Arten besitzen nicht den stark aromatischen Geruch, sind saftarm, riechen im allgemeinen nur, wenn sie gerieben werden und schmecken mehr oder weniger bitter. Die Infusion dient als

Tonikum, Diaphoretikum, bei Blähungsbeschwerden, Bronchialkatarrh, Diarrhöe und zur Waschung von chronischen Wunden. *Mentha piperita* Smith besitzt bedeutend geringeren Geruch als die deutsche Pflanze. Von *Cunila*-Arten werden die Blätter bei Erkältungen und Husten angewendet. Die Infusion der Blätter von *Keithia villosa* Bth. dient als Diaphoretikum und Karminativum, ebenfalls die Blätter von *Glechom spathulata* Bth. *Salvia*-Arten werden häufig in Gärten als Zierpflanzen kultiviert. Von *Leonurus sibiricus* L. wird der ausgepreßte Saft der Blätter bei Hämotypsis gegeben, eine Infusion bei Hysterie und Menstrualbeschwerden. Die Blätter von *Leucas martinicensis* R. Br. besitzen stark aromatischen Geruch und dienen mit Öl bestrichen zum Umschlag bei Migräne. *Leonitis nepetaefolia* R. Br. liefert angenehm, etwas salbeiähnlich riechende Blätter, die als Volksmittel bei Wechselstieber dienen. Die Infusion der Blätter von *Scutellaria uliginosa* St. Hil. wird bei hysterischen Affektionen angewendet und zur Beförderung der Menstruation.

Die Familie der *Verbenaceae* ist in der brasilianischen Flora mit 17 Gattungen und 213 Arten vertreten. Während in anderen Ländern einige Arten wichtige Bauhölzer liefern, haben die brasilianischen Gattungen geringeren Wert und im allgemeinen keine ökonomisch wichtige Rolle. Ätherisches Öl liefern nur *Lippia* und *Lantana*, doch sind die Verbenaceen reicher an Harzen, fetten Ölen, Gerbsäure, Bitterstoffen und organischen kristallinen Stoffen als die Labiaten. Das Dekokt der Wurzel von *Casselia integrifolia* Nees et Mart. wird bei Rheumatismus angewendet, das Dekokt der Wurzel von *Priva bahiensis* D. C. bei Gonorrhöe. Die Blätter von *Verbena*-Arten finden Verwendung bei Wechselstieber, chronischem Katarrh, ferner auch als menstruationsbeförderndes Mittel. Ein hoch geschätztes Heilmittel bei Leberkrankheiten, biliösem Fieber, Icterus u. s. w. liefert *Stachytarpha dichotoma*. Die Blätter verschiedener *Lippia*-Arten dienen in Form der Infusums als Antispasmodikum, Stimulans und Diaphoretikum. *Lantana*-Arten besitzen aromatisch ähnlich dem Thymian riechende Blätter, jedoch nur, wenn gerieben. Der ausgepreßte Saft dient mit Zuckerzusatz als Hustenmittel. Von *Lantana kamara* wird das Wurzelrindendekokt bei Gonorrhöe und Fluor albus als Injektion verwendet. Der ausgepreßte Fruchtsaft von *Duranta Plumieri* Jacqu. gilt als energisch wirkendes Diuretikum. Die geruchlosen Blätter sind anfänglich geschmacklos, haben dann einen ekelerregenden, schwach beißenden Nachgeschmack. Die Infusion der Blätter wird bei Leberkrankheiten sowie als Diuretikum angewendet. Die Blätter von *Petraea subserrata* Cham. sollen als Diaphoretikum und Excitans wirken. Von *Aegiphila*-Arten wird hauptsächlich der gepulverte Samen von *Aegiphila obducta* Vell. als Tonikum und gegen Diarrhöe gegeben, während die Rinde als Diuretikum verwendet wird. Das Dekokt der Blätter von *Amasonia punicea* Vahl. gilt als Volksmittel bei Gonorrhöe. Die lanzettlichen Blätter von *Vitex Gardneriana* Schauer werden gerühmt

bei habitueller Verstopfung. Von *Vitex*-Arten wird das Dekokt der Rinde von *Vitex cymosa* Bertero bei sekundärer Syphilis, der Saft der schleimig-süßen Früchte von *V. Montevidentis* Cham., die vom Volke genossen werden, mit Zucker gekocht als Expektorans angewendet. Die Rinde von *Avicennia nitida* Jacq. dient als Adstringens und zum Gerben, ebenfalls die Blätter und Rinde von *A. tomentosa* Jacq.

Über Heil- und Nutzpflanzen Deutsch-Ostafrikas; von Walter Busse¹. Verf. hat u. a. von seinen Reisen im ganzen über 20 Strychnosarten aus Ostafrika heimgebracht, von denen nicht weniger als 14 bis dahin unbekannt waren. Im Habitus dieser Pflanzen zeigt sich eine außerordentlich große Mannigfaltigkeit; wir finden darunter Lianen, niedrige Sträucher und bis zu 20 m hohe, schlanke Bäume. Große Abweichungen weisen namentlich auch Blätter, Früchte und Samen auf; die Größe der Früchte variiert zwischen der einer Erbse (*Strychn. myrtoides* Gilg u. Busse) und Kindskopfgroße (*Strychn. megalocarpa* Gilg u. Busse). Von Arten mit essbaren Früchten fand Busse: 1. *Strychnos Quauqua* Gilg. Die Früchte werden nach Kuhlmann in Portugiesisch-Ostafrika am Feuer geröstet und samt den Samen gegessen. 2. *Str. leiocarpa* Gilg u. Busse. 3. *Str. suberifera* Gilg u. Busse; Früchte werden nur bei Hungerszeiten gegessen. 4. *Str. Behrensiana* Gilg u. Busse; Verwendung wie 3. 5. *Str. Goetzei* Gilg. 6. *Str. radiosperma* Gilg u. Busse. 7. *Str. melonicarpa* Gilg u. Busse, wird am meisten genossen. 8. *Str. cardiophylla* Gilg u. Busse. 9. *Str. Harmsii* Gilg u. Busse. — Arten mit giftigen Früchten oder Samen sind: 1. *Str. pungens* Soler. Samen schmecken schwach bitter, die hellgelbe Pulpa ist geschmacklos. 2. *Str. Engleri* Gilg. Samen schwach bitter. 3. *Str. euryphylla* Gilg u. Busse. Über die Früchte dieser Art lauten die Angaben verschieden; im Süden gelten sie als giftig und bitter. 4. *Str. omphalocarpa* Gilg u. Busse. Die hellgelbe Pulpa, besonders aber die Samen schmecken stark bitter. — Von den Eingeborenen werden medizinisch verwendet: 1. Die orangefarbene Pulpa von *Str. melonicarpa* bei frischen Wunden. 2. *Str. cardiophylla*. 3. *Str. procera* Gilg u. Busse. Die Blätter schmecken bitter und werden gegen Leibscherzen verwendet, besonders stark bitter schmeckt die Rinde des Stammes und der Zweige; letztere enthält nach Thoms Strychnin und Brucin, die Blätter nicht. Weit verbreitet in der Kolonie ist *Abrus precatorius* L., die Stammpflanze der Jequirity-Samen. Die Blätter dieser Pflanze schmecken stark und spezifisch nach Süßholz, enthalten offenbar Glycyrrhizin, das ja neuerdings auch in verschiedenen anderen Pflanzen nachgewiesen worden ist. — Besonders groß ist die Zahl der aufgefundenen neuen Indigopflanzen, die vorwiegend der Familie der Acanthaceen angehören. — Seine früheren Beobachtungen über die Ursachen der Gummi-Ausscheidung² hat Verf. leider nur in geringem Maße ergänzen können, da er nur in den letzten

1. Ber. d. d. Pharm. Ges. 1904, 187.

2. Dies. Bericht 1901, 86.

Tagen der Reise gummiwirkende Akazien antraf. Immerhin sieht er sich genötigt, die auf Grund seiner früheren Untersuchungen ausgesprochene Ansicht über das Zustandekommen tiefergehender Bohrgänge und umfangreicher Höhlungen in den Akazienstämmen dahin zu erweitern, daß er die Entstehung solcher Verletzungen nicht mehr den Ameisen allein, sondern auch anderen größeren Insekten (Käfern) zuschreiben möchte. Leider war es nicht möglich, letztere bei der Arbeit anzutreffen, doch fand Verf. neuerdings an den Öffnungen, der Bohrgänge mit dem Bohrmehl vereinigte Kotgänge, deren Größe auf die Dimensionen der betr. Tiere einen Rückschluß zulassen. Verf. möchte heute annehmen, daß die Ameisen häufig nur als »Mieter« der Stammhöhlungen anzusehen sind. Die Mehrzahl der gefundenen Gummisorten ist nach Mannichs Untersuchungen technisch brauchbar. Leider ließ das Äußere des Sammlungsmaterials meistens zu wünschen übrig. Die Rot- oder Braunfärbung des Gummis beruht, soweit sie nicht nachträgliche Verunreinigungen verursachen, auf dem Gehalt an Gerbstoffen oder chemisch mit diesen verwandten Körpern. Sie hängt mit dem Alter nicht zusammen; oft hat Verf. nebeneinander an demselben Aste alte, spröde, farblose Stücke und tiefrotes, noch tropfbar flüssiges Gummi gefunden. Die wechselnde Aufnahme gerbstoffhaltiger Körper in das Gummi hat man sich in der Weise zu erklären, daß bei Anbohrung der Rinde durch Insekten die gerbstoffführenden Gewebelemente oder Gewebepartien in einem Falle verletzt werden, in dem anderen aber unberührt bleiben. Je ausgedehnter diese Verletzung stattfindet, umso größere Mengen Gerbstoff nimmt das flüssige Gummi bei seinem Austritt auf. Als neue Kumarinpflanze erkannte Verf. die einzige aus Afrika bekannt gewordene Eupatoriumart: *Eupatorium africanum* (Ol.) Hiern., die im Hochlande von Ugoin vorgefunden wurde. Der Kumaringeruch tritt erst nach dem Absterben der Pflanze auf.

In Fortsetzung einer längeren Artikelserie beschrieb G. Camus¹ unter dem Titel »Die einheimischen Medizinalpflanzen« die in Frankreich vorkommenden Arzneipflanzen der Untergattung *Eurtemisia* (eine Reihe Arten von *Absinthium*, *Ahrotanum*, *Dracunculus*) und *Scirphidium* und stellt Tabellen zu deren Bestimmung auf. Der Arbeit sind zahlreiche Abbildungen beigelegt.

Drogen der Mandschurei. Von den Drogen, welche die Mandschurei liefert, sind folgende die wichtigsten: a. *Ginseng*, von Panax ginseng, C. A. Meyer. Einheimisch in der Mandschurei, wachsend in den Wäldern von Kirin, werden die Wurzeln, erst wenn sie sieben Jahre alt sind, als reif erachtet und gesammelt. Man unterscheidet drei Qualitäten: die wild wachsende, beste, ferner die wilden Ursprungs, aber des schnelleren Wachstums wegen in Gärten umgepflanzte und drittens die aus Samen gezogene. Für den Gebrauch werden die Wurzeln mit Sirup gekocht und so mit Zucker imprägniert. Man kennt zwei Arten: den weißen und roten

1. Bull. d. scienc. pharmacol. 1903, 317.

Ginseng; ersterer findet größeren Vorzug in den südlichen, letzterer in den Zentralprovinzen Chinas. b. *Opium* wird in der ganzen Mandschurei gewonnen, besonders aber im Süden der Provinz Heilung Chiang; der Hauptmarkt ist die Stadt K'uanch'eng tzu. Besonders Bemerkenswertes ist hierüber nicht zu berichten. c. *Indigo* wird nicht von *Indigofera tinctoria* L., sondern von *Polygonum tinctorium* L. gewonnen und heißt Lantien. Das Verfahren zu seiner Herstellung weicht von dem üblichen nicht ab. Schließlich wird noch eine Reihe anderer Drogen summarisch angeführt, so *Aconitum Kusnetzoffii*, *Glycyrrhiza glabra*, *Gentiana scabra*, *Ricinus communis*, *Sesamum orientale*, *Gossypium herbaceum*, *Cannabis sativa* u. s. w.¹

Eine Monographie der *Nutzpflanzen der Sahara* lieferte E. Dürkop². Er beschreibt Gummi von Senegambien, aus den Ländern am Nil, von Marokko, Sandarak, Euphorbium, Ammoniakum, Argan (von *Argania Sideroxylon* Roem.), dessen Samen ein gutes Öl liefert und dessen Holz sehr geschätzt wird, ferner Halfa, die Faser der Gramineen *Stipa tenacissima* L. syn. *Macrochloa tenacissima* (L.) Kth. und *Lygeum Spartum* L., die Dattelpalme, Koloquinthe, Senna, u. a., ohne für den Pharmakognosten wesentlich Neues zu bringen.

Eine *Untersuchung von Gum Chicle* nahm Frank O. Taylor³ mit einem gereinigten Produkt, das von verunreinigenden Bestandteilen, wie Sand, Holz u. s. w., befreit war, vor. Es wurde gefunden: Asche 0,2, Feuchtigkeit 2,2, löslich in Chloroform 82,7, löslich in Benzol 84,7, Säurezahl 52,0, Verseifungszahl 52,0 %, Ester —.

Über das Vorkommen von Zimtsäureestern in einigen Guttaperchasorten; von v. Romburgh⁴. In verschiedenen Guttaperchasorten fand Verf. Ester, die beim Verseifen Zimtsäure lieferten. Der Alkohol, der mit dieser Säure verbunden ist, scheint dem Cholesterin verwandt zu sein. Auch die von Tschirch⁵ als Albane bezeichneten Produkte sind solche Zimtsäureester.

Zur Bestimmung der Verunreinigungen der Guttapercha; von Pontio⁶. Verf. hat die Beobachtung gemacht, daß, wenn man fein zerkleinerte Guttapercha dadurch extrahieren will, daß man sie direkt mit der Extraktionsflüssigkeit zusammenbringt, stets Störungen im Analysengange durch Mitreißen unlöslicher Teile entstehen. Läßt man dagegen nur den Dampf des Lösungsmittels einwirken, so erhält man eine gute Extraktion und gut stimmende Zahlen.

Blätter-Guttapercha wird nach J. N. Schiff⁷ von der Nederlandsche Guttapercha-Maatsschappij durch ein mechanisches Gewinnungsverfahren aus Blättern gewonnen, um der Vernichtung

1. The Pharm. Journ. 1904, 9. April, 498; d. Pharm. Ztg. 1904, 682.
 2. Beiheft z. Tropenpflanzer 1903, No. 5. 3. Amer. Journ. Pharm., Nov. 1903, 518. 4. Ber. d. D. Chem. Ges. 1903, 3440. 5. Dies. Bericht 1903, 10. 6. Ann. chim. anal. applic. 9, 335; d. Chem. Centrbl. 1904, II, 1262. 7. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 175.

der wertvollen Bäume Einhalt zu tun, die nach der gewöhnlichen Weise gefällt werden müssen, wodurch die Produktion ständig zurückgeht und die Preise unaufhörlich steigen. Die Blätter-Guttapercha ist von vorzüglicher Qualität, muß aber, wie andere erstklassige Sorten, gemischt werden, damit die Masse knethar wird und nicht bricht. Da die mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Blätter-Guttapercha denen der besten Guttaperchasorten gleichkommen, so ist sie ebenso begehrt.

Die Konstitution der Guttapercha-Harze ist nach C. O. Weber¹ nicht, wie Tschirch² in seiner Arbeit über das Alban-Harz für die von ihm isolierten Körper, Albanan, Sphäritalan und Kristallalban annimmt, die der Oxypolyterpene. Die Guttaperchaharze enthalten nach den Arbeiten von Weber und Harries nicht Hexanringe, überhaupt sind weder Kautschuk noch Guttapercha Ringgebilde, sondern olefinische Polyterpene. Die Tschirchschen Körper sind nach seiner Darstellung als ätherartige Kondensationsprodukte von Terpenalkoholen aufzufassen.

Zur Bestimmung des Kautschuks im Rohkautschuk verfährt C. O. Weber³ in folgender Weise: Der Rohkautschuk wird in einem Kolben in Benzol gelöst und ein Strom von Stickstoffdioxid eingeleitet, das durch Erhitzen von Bleinitrat entwickelt und mit glasiger Phosphorsäure getrocknet wird. Das Einleiten wird unterbrochen, wenn die Lösung eine rotbraune Farbe angenommen hat. Nach einstündigem Stehen bildet das Reaktionsprodukt eine zusammenhängende, intensiv gelbe, zerreibliche Masse von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}N_2O_4$. Das Benzol wird durch ein Filter abgegossen und auf das Filter gelangte Teile der Substanz in den Kolben zurückgebracht, der dann bei etwa 50° C. getrocknet wird. Hierauf wird der Kolbeninhalt mit Aceton übergossen und bildet sofort eine tiefgelbe Lösung, die nach kurzem Stehen einen grauen Schlamm von Mineralbestandteilen und Eiweißstoffen absetzt. Dann wird die Lösung durch ein gewogenes Filter abgegossen, der Rückstand auf dem Filter mit warmem Aceton gewaschen, getrocknet und gewogen. Das Filtrat und die Waschflüssigkeit wird in das achtfache Volumen Wasser gegossen, wobei sich das Stickstoffdioxidderivat des Reinkautschuks als feiner, flockiger, leuchtend gelber Niederschlag ausscheidet. Dieser wird auf gewogenem Filter gesammelt, mit lauwarmem Wasser gewaschen, bei einer 90° C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet und gewogen. Er enthält 59,65 % Kautschuk. Die Methode ist auch zur Kautschukbestimmung in Kautschukwaren geeignet. In einer weiteren Mitteilung⁴ erwähnte Verf. noch, daß das normale Stickstoffdioxidadditionsprodukt nur entsteht, wenn der Strom von trockenem Stickstoffdioxid genügend kräftig ist. Alle Feuchtigkeit ist nach Möglichkeit auszuschließen. Bei Hartgummi versagt die Methode. In vielen Fällen, bei Anwesenheit von Ruß, Schwefelzink, Schwefel-

1. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 66.

2. Dies. Bericht 1908, 10.

3. Chem.-Ztg. 1903, Rep. 800.

4. Ebenda 1904, 96.

antimon und besonders von Eiweiß, ist es notwendig, die Acetonlösung durch Zentrifugierung filtrierbar zu machen. Zu dieser Methode empfiehlt Paul Alexander¹ folgende Abänderungen: Für die Entwicklung des Stickstoffdioxydes verwendet man am besten eiserne Gasrohre, weil gläserne Rohre leicht springen. Als Verteilungsflüssigkeit ist alkoholfreies Chloroform dem wasserfreien Benzol vorzuziehen. Die Acetonlösung wird vorteilhaft auf 20 ccm eingedampft und in 10 %ig. Chlorammoniumlösung eingegossen. Fällt das Produkt ölig aus, so kann es durch Stehenlassen über Nacht zum Erstarren gebracht werden. Die Bestimmung der Mineralbestandteile in der oben angegebenen Weise fällt zu niedrig aus.

Über die Untersuchung des Rohkautschuks und über die neueren Methoden der Kautschukuntersuchung, speziell in ihrer Anwendung auf Rohkautschuk; von G. Fendler¹. Verf. empfiehlt folgenden Untersuchungsang, welcher gestattet, in einer Operation Reinkautschuk, Harz und unlösliche Verunreinigungen im Rohkautschuk in einfacher Weise zu bestimmen. In dem fein zerschnittenen Durchschnittsmuster wird zunächst das Wasser durch Trocknen über Schwefelsäure im Exsikkator bestimmt. Alsdann werden 2 g des getrockneten Kautschuks in einem 100 ccm-Meßkölbchen mit Petroläther übergossen und unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, bis nichts mehr in Lösung geht. Es dauert dies im ungünstigsten Falle 24 Stunden. Dann wird mit Petroläther auf 100 ccm aufgefüllt, gut durchgemischt und kurze Zeit absetzen gelassen. Man beschickt inzwischen ein Allihnsches Röhrchen mit einer 1—1,5 cm hohen Schicht Glaswolle, setzt es auf ein 50 ccm-Kölbchen und filtriert durch das Röhrchen so viel der Petroläther-Kautschuklösung, daß das Kölbchen bis zur Marke gefüllt ist. Während des Filtrierens, das je nach der verschiedenen Konsistenz der Kautschuklösungen 5—15 Minuten dauert, hält man das Röhrchen mit einem Uhrglas bedeckt. Man setzt dann das Röhrchen auf ein anderes beliebiges Gefäß, filtriert den Rest der Kautschuklösung durch, spült den Bodensatz auf das Filter, wäscht gut mit Petroläther aus, trocknet und wägt. Durch die Gewichtszunahme erfährt man die Menge der in 2 g des getrockneten Rohkautschuks enthaltenen unlöslichen Verunreinigungen. Die zuerst abfiltrierten 50 ccm der Kautschuklösung werden in einen gewogenen Kolben von etwa 200 ccm Inhalt gegeben, man spült mit kleinen Mengen Petroläther nach, sodaß das Volumen der Lösung etwa 60 ccm beträgt, gießt unter Umschwenken 70 ccm absoluten Alkohol hinzu und schüttelt den verschlossenen Kolben kräftig mehrere Minuten. Der ausgefällte Reinkautschuk hat sich alsdann gewöhnlich zu einem Klumpen zusammengeballt, seltener setzt er sich an den Wandungen an. Man kann ohne weiteres das klare oder fast klare Petroläther-Alkoholgemisch abgießen. Der Kautschuk wird mit etwas Alkohol nachgewaschen, indem man ihn mit

1. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 207.

2. Ber. d. d. pharm. Ges. 1904, 208.

einem Glasstabe durcharbeitet. Man trocknet alsdann den Kolben nebst Inhalt im Wassertrockenschrank, wobei man die Verjagung des Alkohols und Petroläthers durch öfteres Einblasen von Luft beschleunigt. Die Gewichtszunahme des Kolbens gibt die in 1 g des getrockneten Rohkautschuks enthaltene Menge Reinkautschuk an. Zur Feststellung des Harzgehaltes wird das mit dem Waschalkohol vereinigte, vom gefällten Kautschuk abgessene Petroläther-Alkoholgemisch aus einem gewogenen Kölbchen abdestilliert und der Rückstand getrocknet. Die Gewichtszunahme des Kölbchens gibt die in 1 g des getrockneten Rohkautschuks enthaltene Harzmenge an. Verf. hat ferner die Verfahren von Harries¹ und C. O. Weber (s. oben) nachgeprüft und gibt wertvolle Winke für die Ausführung der Untersuchungsmethoden. Die Erfahrungen, welche er mit den Methoden von H. und W. gemacht hat, faßt Fendler in folgenden Sätzen zusammen: 1. Die Methoden von Harries und Weber liefern untereinander übereinstimmende Werte für den Kautschukgehalt im Rohkautschuk. 2. Die Methode von Harries ist wegen ihrer beträchtlich einfacheren Ausführbarkeit in der von Fendler angegebenen Modifikation der Weberschen Methode vorzuziehen. 3. Die Harriessche sowohl wie die Webersche Methode liefern bei manchen Kautschuksorten beträchtlich zu hohe Werte für den Kautschukgehalt. Die nach der Harriesschen und Weberschen Methode gefundenen Zahlen für die unlöslichen Bestandteile des Kautschuks sind unzutreffend. 5. Die Alkoholfällungsmethode liefert in der von Fendler angegebenen Ausführungsweise für Rohkautschuk brauchbare Zahlen und empfiehlt sich daher ihrer Einfachheit wegen für die Analyse des Rohkautschuks.

Zur Wertbestimmung der Kautschuksorten; von K. Dieterich².

Verf. berichtete über verschiedene Bestimmungen, die er an südamerikanischen (sog. Para-Kautschuk), ost- und westafrikanischen, asiatischen und australischen unvulkanisierten Kautschuksorten ausgeführt hat. Verf. wandte bei diesen Untersuchungen ausschließlich die von Harries ausgearbeitete Nitrosit-Methode an. Nach Verf.s Ansicht muß die Methode je nach der Art des Kautschuks geändert werden. Auch die Webersche Nitro-Methode wurde in einigen Fällen angewandt, indessen ergab dieselbe durchschnittlich höhere Resultate als das Nitrosit-Verfahren, zuweilen sogar über 100 %. Nach Ansicht des Verf. kann man aus der gefundenen Menge des Rein-Kautschuks einen unmittelbaren Schluß auf die Qualität der betreffenden Kautschuksorte ziehen, es erübrigt sich also eine Bestimmung des Wassers, der Asche und sonstiger Bestandteile, wie dies bisher üblich war. Aus seinen vielen Untersuchungen gelangte Verf. zu folgenden Grenzwerten einiger Kautschuksorten: Roher Para-Kautschuk soll mindestens 90 % Rein-Kautschuk enthalten, während afrikanischer zuweilen nur 70 % enthält. Bei den verschiedenen Reinigungsstufen des Para-Kaut-

1. Dies. Bericht 1908, 10. 2. Vortrag gehalten auf der Naturforscherversammlung zu Breslau 1904; Pharm. Centralh. 1904, 821.

schuks soll der Rein-Kautschukgehalt in folgender Weise steigen: Para-Fell oder gute Para-Platte soll mindestens 95 %, und guter Patentgummi mindestens 98 % Rein-Kautschuk enthalten. Sodann geht Verf. auf die Fendlerschen Kautschukbestimmungen ein, er weist auf die zuweilen nicht unbedeutenden Unterschiede der Fendlerschen und seiner Resultate hin und glaubt die Ursache dieser Abweichungen darin zu finden, daß Fendler nur den Kautschuk-Kohlenwasserstoff bestimmt und nicht den Gesamt-Rein-Kautschuk; auch ist es noch nicht völlig aufgeklärt, wie weit die Bestimmung des Kautschuk-Kohlenwasserstoffes einen Schluß auf die Qualität der Kautschuksorte zuläßt.

Über sauerstoffhaltige Kautschuksorten. Paul Alexander¹ wies darauf hin, daß von C. O. Weber in Pontianak-, Guayule- und Ugandabällen ein bedeutender Sauerstoffgehalt gefunden worden war, sodaß es nicht mehr möglich schien, als eigentliche Kautschuksubstanzen einen allen Kautschuksorten gemeinsamen Kohlenwasserstoff ($C_{10}H_{16}$) anzusehen. Trotzdem gaben die genannten Kautschuksubstanzen analoge Additionsprodukte mit Brom, Stickstoffdioxid u. s. w., wie der Kautschukkohlenwasserstoff. Hiernach würde aber die Webersche Kautschukbestimmungsmethode durch Wägung des Stickstoffdioxid-Additionsproduktes (s. oben) wertlos sein. Daraufhin hat Verf. die sorgfältig gereinigte Kautschuksubstanzen aus Guayule und Pontianak analysiert und im Pontianak im Mittel von 2 Analysen den Sauerstoffgehalt zu rund 2 %, beim Guayule zu rund 1,2 % gefunden, während Weber rund 20 % mehr Sauerstoff im Pontianak gefunden hatte. Das Dinitroprodukt aus Pontianak zeigte bei den Analysen des Verf. normale Werte, während dasjenige aus Guayule erhebliche Abweichungen zeigte. Die Umrechnung auf Reinkautschuk gab einen normalen Wert, weil sich zufällig die beobachteten Abweichungen ausglich. Demnach scheint die Einwirkung des Stickstoffdioxides nicht so regelmäßig zu verlaufen, wie Weber angibt. Er hält vorläufig das Verhalten des Guayulekautschuks für eine Ausnahme, doch hat Fendler (s. oben) bereits an beträchtlichem Material gezeigt, daß die Webersche Methode unzuverlässig ist, und daß das Verhalten des Guayule nicht einzig dasteht.

Über den Abbau des Parakautschuks vermittelt Ozon; von C. Harries². Wenn man Kautschuk in Chloroform mit Ozon behandelt, so bleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels ein Sirup zurück, der im Vacuum glasig erstarrt. Das Reaktionsprodukt ist in Alkohol, Essigester, Eisessig, Benzol leicht löslich und besitzt die Formel $C_{10}H_{16}O_6$, hat also zwei Ozongruppen aufgenommen. Nach der Molekulargewichtsbestimmung ist das Molekül zu verdoppeln. Wenn man dieses Ozonid mit Wasser kocht, so beobachtet man neben Wasserstoffsuperoxyd die Reaktionen eines Keto- oder Dialdehyds. Setzt man das Erhitzen mit Wasser längere Zeit fort, so verschwindet das Hydroperoxyd und man kann Aceton,

1. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 227.

2. Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 2708.

Lävulinsäure und eine Säure vom Typus der Bernsteinsäure isolieren. Verf. hält durch die angegebene Methode das Problem des Abbaues des Kautschuks für im Prinzip gelöst, da die Spaltung sehr einfach verläuft, keine Bräunung oder Verharzung eintritt und kein Spaltungsprodukt entschlüpfen kann.

Wurzel-Kautschuk von Angola wird von 2 Apocynaceen gewonnen, die an Ort und Stelle *Bihungo* und *Otarampa* genannt werden. Bihungo wurde von K. Schumann nach von Henriques stammenden Proben der Gattung *Clitandra* zugewiesen, doch wurde nach neueren Untersuchungen von F. Heim¹ die Stammpflanze als *Landolphia* erkannt und *Landolphia Henriquesiana* benannt. Nur die Rhizome von etwa 3 Jahren geben genügende Ausbeute an Kautschuk. Durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff wurden aus dem getrockneten Rhizome 11,05 % Kautschuk mit 6,01 % Harzgehalt, auf mechanischem Wege nur 7,8 % mit 3,4 % Harzgehalt gewonnen. Das letztere Produkt ist also reiner. Von den Eingeborenen werden die getrockneten Rhizome durch Schlagen und Stampfen entrindet und die gewonnene kautschukhaltige Rinde durch weiteres Stampfen und Schlagen, wobei die sich erwärmenden Kautschukteilchen zusammenkleben, und durch Behandlung mit heißem Wasser aus dem Kautschuk entfernt, der in Stücken geformt wird. Dieses Verfahren ist also dem modernen Waschverfahren ziemlich ähnlich.

Über die Qualität des Kautschuks von Madagaskar. Die beste Sorte ist der von Tamatave ausgeführte Kautschuk, der in Form großer, im Gewichte stark von einander abweichender Brote in den Handel kommt. Er enthält keine unreinen Beimischungen, aber 15—20 % flüchtiger Bestandteile, die den Preis etwas beeinträchtigen. Es wäre vorteilhafter, die großen Brote in kleinere Stücke zu zerschneiden und an Ort und Stelle an der Sonne auszutrocknen. Der Kautschuk von Majunga zeigt das gleiche Äußere, enthält aber meist eine Beimischung von Rinde und Körnern, die durch ihren scharfen Saft die Gerinnung des Milchsafte beschleunigen. Er führt 20—30, ja 35 % flüchtige Bestandteile. Die dritte Sorte kommt unter der Bezeichnung »East Coast Niggers« in den Handel und ist insofern minderwertig, als die Kugeln nur eine dünne Rinde guten Kautschuks besitzen, im Innern aber aus Steinen und Erde bestehen, die 50—75 % des Gewichtes ausmachen².

Über eine ostafrikanische Kautschukprobe, die in der Wadrumaforst — in der Nähe von Mombassa — gewonnen und der englischen Regierung zur Prüfung auf ihren Handelswert vorgelegt worden war, wird berichtet, daß sie von den Sachverständigen als feiner, harter, roher Kautschuk bezeichnet worden ist, der sehr gut verkäuflich sei. Es war ein kugelförmiger Körper von etwa 3 Zoll im Durchmesser, außen lichtbraun und etwas klebrig, im Innern fleckig, teils weißlich, teils braun und weniger klebrig als außen.

1. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 242.

2. Chem. Industr. 1904, 28.

Die Probe war etwas porös und mit kleinen Pflanzenresten durchsetzt, sehr elastisch, sodaß Probestreifen sich stark strecken ließen, ohne zu reißen; bei einer Temperatur von 120° C. kam sie teilweise zum Schmelzen. Die Analyse ergab 4,2 % Feuchtigkeit, 4,2 % Harz, 87,7 % Kautschuk und 3,9 % Schmutz (einschl. 2,5 % Asche)¹.

Über verschiedene Kautschuksorten. I. *Leche de Marima* und *Leche de Pendare* sind nach E. Marckwald und Fr. Frank venezolanische Pflanzensäfte, die nur geringe Mengen minderwertigen Kautschuks enthalten. Eine andere venezolanische Sorte unbekannter Herkunft glich in ihren Eigenschaften dem Pontianakgummi. Die Harze der genannten Produkte zeigten gewisse, den Guttaperchaharzen entsprechende Eigentümlichkeiten. II. Der Kautschukbaum *Hazondrano* von Madagaskar gehört nach M. Thiry der Spezies *Mascarenasia* an. Sein Milchsaft enthält 45—55 % trockenen Kautschuk von hervorragender Qualität; doch fließt die Milch so langsam und spärlich und das Wachstum des Baumes ist im Vergleich zu anderen Kautschukbäumen so gering, daß es fraglich erscheint, ob die Ausbeutung dieser erstklassigen Kautschukqualität finanziell lohnend sein würde. Zudem lassen sich bei den unzulänglichen Sammeleinrichtungen der Eingeborenen Verunreinigungen mit Rindenteilen nicht vermeiden. III. E. Poisson beschrieb aus dem Nachbargebiete von Pará zwei Heveen. *Branco* oder weiße Hevea hat hellgrüne, große, stark zugespitzte herabhängende Blätter, *Preto* oder schwarze Hevea hat dagegen dunkle Blätter und Rinde, wächst schneller und gerader, die Blätter stehen höher und sind nicht von Insekten zerstoichen wie bei der weißen Hevea. Die Früchte der beiden Bäume sollen sich gleichen, aber der Milchsaft der schwarzen Hevea soll besser sein als derjenige der weißen².

Über Kautschukkultur, deren plantagenmäßiger Betrieb durch das Anwachsen des Verbrauches für Schiffsbauzwecke, Radreifen, Kabel u. s. w. immer notwendiger wird, machte C. Meißner³ folgende Angaben, die beweisen, daß die Kautschukkultur eine der lohnendsten tropischen Kulturen ist, wenn sie auch großes Anlagekapital erfordert und erst nach etlichen Jahren Überschüsse abwirft. Auf der Plantage Deli Moeda auf Sumatra wird *Ficus elastica* kultiviert und liefert nach 4 Jahren einen von Jahr zu Jahr steigenden Ertrag. Ein Baum gibt im 4. Jahre 0,5 kg, dann 1 kg, dann 1,5 kg u. s. w. Bei täglicher Pflanzung von 30 Bäumen wirft das Gründungskapital von 670 000 Mk. vom 9. Jahre an Überschüsse ab, die nach 12½ Jahren netto 422 000 Mk. betragen. Über die Kultur auf Ceylon berichtet Fr. Clouth⁴, daß dort hauptsächlich *Hevea* angebaut wird; von *Manihot Glaziovii* und *Castilloa* existieren nur kleinere Anpflanzungen. Es wird peinlich darauf geachtet, daß der Kautschuk nicht mit Erde oder Rinde verunreinigt wird. Leider sind die Pflanzler nicht davon zu überzeugen,

1. Chem. Industrie 1908, 525.

2. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 242.

3. Ebenda 184.

4. Ebenda.

daß der von einigen ausgeführte Trocknungsprozeß an der Sonne dem Gummi nicht zuträglich ist. Die für Ceylon-Para-Kautschuk erzielten Preise übersteigen die für brasilianischen Para gezahlten Preise bis zu 1 Mk. für 1 kg.

Über den Kautschuk von Neukaledonien berichtete A. Spire¹. Die botanische Herkunft ist strittig. Coolins bezeichnet *Ficus religiosa*, Th. Seeligmann *Artocarpus integrifolia*, Jeanneney *Ficus prolixa*, R. Schlechter *Ficus Schlechteri* (Warburg) als Stammpflanze des Handelskautschuks. Der neukaledonische Kautschuk hat einen guten Ruf. Die Koagulierung geschieht durch Räucherung. Die Produktion ist auf die Nordküste beschränkt, die Ausfuhr daher vorerst gering. Ausfuhrhafen ist Nouméa. Die einheimischen Gummibäume werden »Bantian« genannt; es sind zahlreiche Spezies vorhanden, die kautschukähnliche Produkte hervorbringen. Mit *Manihot Glaziovii* und *Ficus elastica* sind erfolgreiche Anbauversuche gemacht worden.

Über Untersuchung von Latexarten in Sizilien; von C. Harries². Frischem Latexsaft hatte Weber durch Äther ein Öl entzogen, dem er auf Grund der Ätherlöslichkeit die Formel eines aliphatischen Diterpens gab. Andere Gründe lagen für diese Annahme nicht vor. Verf. hat nun in Sizilien frischen Saft von *Ficus magnoloides* Borci und *Ficus elastica* untersucht. Dem Saft ließ sich ein großer Teil seiner Bestandteile durch Äther extrahieren, zurückblieben wässrige Flüssigkeiten, welche dunkelgefärbt waren, einen reduzierenden Zucker und vermutlich Eiweißkörper enthielten. Im Äther waren enthalten: a) ein sauerstoffhaltiger Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ und je nach der Pflanzenart wechselnder Molekulargröße und b) ein zunächst ziemlich dünnflüssiger Körper, dessen Analyse mit der Zusammensetzung des Kautschuks übereinstimmt. Er unterscheidet sich vom technischen Kautschuk in den Löslichkeitsverhältnissen, hat aber im übrigen Eigenschaften, die auf ein ziemlich hohes Molekulargewicht schließen lassen. Die allmähliche Veränderung der Löslichkeitsverhältnisse, die man nach der Isolierung beobachten kann, ist vermutlich eine Folge von einem noch weiteren Ansteigen der Molekulargröße.

Über die Herkunft und die Veränderlichkeit technisch und medizinisch wichtiger Harzprodukte; von K. Dieterich³.

Über die Wertbestimmung von Gummiharzen, Harzen und Balsamen; von Adalb. Panchaud⁴. Bei der Durcharbeitung der von K. Dieterich angegebenen Verfahren zur Wertbestimmung der Harze u. s. w. erwiesen sich genauere Angaben in bezug auf Mengenverhältnisse von Lösungs- und Verdünnungsmitteln, ferner auch der Indikatormengen u. s. w. wünschenswert. Verf. schlägt folgende Vorschriften vor: *Kopaivabalsam*. Säurezahl. Man löst 1,0 g Balsam in 50,0 ccm Alkohol, gibt 10 Tropfen Phenolphthalein

1. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 175.

2. Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 3842.

3. Helfenberger Annalen 1903.

4. Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1904, 125.

hinzu und titriert mit alkoholischer $\frac{1}{2}$ N-Kalilauge bis zur Rosafärbung. Die Anzahl Kubikzentimeter Lauge ergeben, mit 28,08 multipliziert, die Säurezahl. — Verseifungszahl. 1,0 Balsam übergießt man in einem Kölbchen von 200 ccm Inhalt mit 20 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ N-Kalilauge und 50 ccm Petroläther; man läßt wohlverschlossen 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und titriert, nachdem ein Tropfen Phenolphthalein hinzugegeben wurde, mit $\frac{1}{2}$ N-Schwefelsäure, unter fortwährendem Umschwenken bis zur Farblosigkeit. Die verbrauchten Kubikzentimeter Kalilauge \times 28,08 = Verseifungszahl. — Die Esterzahl erhält man durch Subtraktion der Säurezahl von der Verseifungszahl. *Elemi*. Säurezahl. Ein Becherglas von 200 ccm Inhalt wird mit einem Glasstab von 10 cm Länge genau tariert; alsdann wird mit dem Glasstab eine genau zu wägende Menge von ungefähr 2 g Elemi in das Becherglas gebracht. Man übergießt mit 30 ccm Alkohol, gibt einen Tropfen Phenolphthalein hinzu und titriert mit alkoholischer $\frac{1}{2}$ N-Kalilauge bis zur schwachen Rosafärbung. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{2}$ N-Kalilauge ergibt nach Multiplikation mit 28,08 die Säurezahl. — Verseifungszahl. Ein Erlenmeyerkölbchen von 200 ccm Inhalt wird mit einem Glasstäbchen von 7 cm Länge genau tariert und mit dem Glasstäbchen eine genau zu wägende Menge von ungefähr 2 g Elemi in das Kölbchen hineingebracht. Man übergießt mit 25 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ N-Kalilauge und erhitzt $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten gibt man 5 Tropfen Phenolphthalein und 30 ccm Alkohol hinzu und titriert mit $\frac{1}{2}$ N-Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Kalilauge ergibt mit 28,08 multipliziert die Verseifungszahl. *Gutti*. Säurezahl. 1 g möglichst fein zerriebenes Gutti erwärmt man mit 50 ccm Alkohol eine Viertelstunde am Rückflußkühler, setzt 20 ccm Wasser hinzu und läßt stehen, bis sich möglichst alles gelöst hat. Nach völligem Erkalten titriert man nach Zugabe von 5 Tropfen Phenolphthalein mit alkoholischer $\frac{1}{2}$ N-Kalilauge bis zur Rotfärbung. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Kalilauge mit 28,08 multipliziert ergibt die Säurezahl. — Harzzahl und Gesamtverseifungszahl. Zweimal 1 g fein zerriebenes Gutti übergießt man mit je 25 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ N-Kalilauge und läßt in je einem Literkolben wohl verschlossen 24 Stunden stehen. Die eine Probe titriert man unter Zugabe von 300 ccm Wasser und 5 Tropfen Phenolphthalein nach 24 Stunden mit $\frac{1}{2}$ N-Schwefelsäure zurück und erhält durch Multiplikation der gebundenen Kubikzentimeter $\frac{1}{2}$ N-Kalilauge mit 28,08 die Harzzahl. — Zur zweiten Probe setzt man noch 25 ccm wässrige $\frac{1}{2}$ N-Kalilauge, setzt 300 ccm Wasser hinzu und titriert nach Zugabe von 5 Tropfen Phenolphthalein mit $\frac{1}{2}$ N-Schwefelsäure zurück. Die Anzahl der gebundenen Kubikzentimeter $\frac{1}{2}$ N-Kalilauge ergibt nach Multiplikation mit 28,08 die Gesamtverseifungszahl. Die Differenz von letzterer und ersterer ist die Gummizahl.

Über die Löslichkeit einiger Harzbalsame in gewissen Lösungsmitteln unter Bezugnahme auf die Vorschriften des D. A.-B. IV;

von G. Weigel¹. Nach dem D. A.-B. IV gibt *Kopaivabalsam* mit Chloroform, Petroleumbenzin, Amylalkohol und absolutem Alkohol klare, allenfalls leicht opalisierende Lösungen. Unter anderen haben Caesar & Loretz, Gehe & Co. schon mehrfach in ihren Berichten darauf hingewiesen, daß insbesondere die dickeren Balsamsorten, wie sie das Arzneibuch dem spezifischen Gewichte nach verlangt, mit Petroleumbenzin keineswegs klare oder allenfalls nur leicht opalisierende, sondern meist trübe Lösungen geben, bei denen sich sogar sehr häufig starke, flockige Ausscheidungen bemerkbar machen. Verf. kann diese Angaben aus Erfahrung bestätigen. Die Kopaivabalsame verschiedener Herkunft lösen sich in 1, 2, wohl auch — wenn schon seltener — in 3–4 Teilen Petroleumbenzin klar auf, aber auf weiteren Zusatz dieses Lösungsmittels tritt in den meisten Fällen Trübung unter oft starker Flockenbildung ein. Verf. möchte daher bei dieser Prüfung folgende oder eine ähnliche Fassung vorschlagen: »Der Balsam löst sich in 1–2 Teilen seines Volumens Petroleumbenzin klar auf, trübt sich aber auf weiteren Zusatz von Petroleumbenzin meist unter Flockenbildung«. *Storax* liefert nach dem D. A.-B. IV mit dem gleichen Gewicht Weingeist eine graubraune, trübe, nach dem Filtrieren klare, sauer reagierende Lösung, welche nach dem Verdampfen eine in dünner Schicht durchsichtige, halbfüssige, braune Masse zurückläßt. Dieser Rückstand von 100 Teilen Storax soll mindestens 65 Teile betragen und in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, nicht aber in Petroleumbenzin löslich sein. Nach den Untersuchungen von K. Dieterich, von C. Ahrens und P. Hett sowie den Erfahrungen des Verf. ist es wünschenswert, daß die Löslichkeitsprobe betr. Storax in Petroleumbenzin im D. A.-B. eine Änderung erfährt. Behält man hierbei das alkoholische Extrakt im Auge, so wäre vorzuschreiben: »Etwa zu $\frac{2}{3}$ in Petroleumbenzin löslich«, oder allgemeiner gesagt: »teilweise in Petroleumbenzin löslich«. Von der Rohdroge darf man verlangen, daß sie etwa ein Drittel, höchstens die Hälfte ihres Gewichts bei anhaltendem Extrahieren mittels Petroleumbenzins an dieses abgibt. Bei *Tolubalsam* sagt das D. A.-B. IV: »Tolubalsam ist in Weingeist, Chloroform und Kalilauge klar löslich, in Schwefelkohlenstoff unlöslich«. Letzteres ist nicht richtig. Es müßte heißen: »Tolubalsam löst sich zum kleineren Teil — oder — etwa zu einem Drittel seines Gewichts in Schwefelkohlenstoff«.

Über den sogenannten Harzfluß; von A. Tschirch². Durch experimentelle Untersuchungen ist Verf. seit einer Reihe von Jahren bemüht gewesen, die bisher unklaren oder unbekannten Vorgänge zu erforschen, denen der Harzfluß der Pflanzen seinen Ursprung verdankt. Dabei hat sich ergeben, daß der Harzfluß sowohl bei den Gymnospermen, wie bei den Angiospermen nach derselben Regel zu stande kommt. Man hat scharf zu unterscheiden zwischen primärem und sekundärem, dem eigentlichen Harzfluß. Ersterer

1. Pharm. Centralh. 1904, 1.

2. Flora 1904, 179; d. Bot.-Ztg. 1904, II, 251.

stellt den Harzaustritt aus den normalen Sekretbehältern dar, die bei jeder ihre Wand treffenden Verletzung ihren Inhalt ausfließen lassen. Naturgemäß ist der primäre Harzfluß, wie wir ihn z. B. aus der Gewinnung des Mastix und des Sandaraks kennen, niemals ergiebig. Beim sekundären Harzfluß haben wir es mit einem pathologischen Vorgange zu tun, der durch Wundreiz hervorgerufen wird. Es bildet sich dann ein pathologisches Neuholz, in dem schizolytische Harzkanäle oft in sehr großer Zahl auftreten. Diese entstehen auch bei denjenigen Pflanzen, die sonst im Holz keine Harzkanäle besitzen (*Abies*, *Liquidambar*), ja sogar bei denen, die normaler Weise überhaupt keine Sekretbehälter führen (*Styrax Benzoin*). Der Wundreiz scheint sich nur in beschränktem Maße fortzupflanzen, jedoch äußert sich seine Wirkung stärker oberhalb der Wunden, als unterhalb und an den Seiten. Die Rinde beteiligt sich nur selten und in vorgertickteren Stadien des Harzflusses an der pathologischen Harzproduktion. Man kann den Harzfluß vermehren und dauernd im Gange halten, wenn man durch Erneuerung und Vergrößerung der Wunden für Wiederbelebung des Reizes sorgt. Zum Schlusse streift Verf. mit Berücksichtigung einiger harzliefernden Pflanzen die Frage der »physiologischen Varietäten«, womit er Pflanzenformen bezeichnet, die botanisch-morphologisch nicht oder kaum unterscheidbar, in ihren chemischen Leistungen und Produkten mehr oder minder differieren. Tschirch neigt sich der Ansicht zu, derartige Formen systematisch nicht zu trennen, sondern sie als »physiologische Varietäten« einer und derselben Art aufzufassen.

Harzmantel von Sercocaulon rigidum Schinz und Commiphora-Gummi wurden in dem Berliner Pharmazeutischen Institute untersucht¹. Die dünneren Umhüllungen der Zweige waren zähe und noch nicht völlig harzig, während die dickeren Stücke ganz harzig, spröde und auf dem Bruche durchscheinend waren. Wurde das Harz erwärmt, so wurde es, ohne zu schmelzen, weich und hatte einen angenehm aromatischen Geruch. Weingeist löste im Soxhlet-Apparate 80,5 %. Der größere Teil des Harzes schied sich beim Abkühlen aus und löste sich nicht wieder. Wurde der Weingeist verdampft, so erhielt man ein glänzendes, braunes Harz, das aber nicht spröde, sondern elastisch war. Von dem Harze löste Äther 62,2 %. Die Lösung war hellgelb und schied kein Harz aus. Wurde dieselbe abgedampft, so blieb ein hellgelbes Harz zurück. Das *Commiphora*-Gummi bestand aus rötlich grauen Stücken von schwach aromatischem Geruche, der durch das Erwärmen nur wenig stärker wurde. Da das Gummi sich nur zum Teil in Wasser löst, eignet es sich nicht als Klebmittel.

Beiträge zur Unterscheidung einiger Gummisorten des Handels; von Ed. Hirschsohn².

Über Fett aus grünem faulenden Holz; von A. Lidoff³. Ob-

1. Tropenpflanzer 1904. 42.

2. Pharm Centralb. 1904, 371, 389, 409, 433, 449, 469.

3. Westnik shirow. weschtsch. 1904, 99; d. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 234.

gleich schon längst die Bildung von Fett und Pigmenten als Stoffwechsel niederer Organismen bekannt war, ist diese Erscheinung noch nicht eingehend untersucht worden. Der chemische Charakter der durch Bakterien gebildeten Farbstoffe ist noch sehr wenig bekannt, doch steht er in Beziehung zu dem Nährboden, auf dem er sich durch die Lebenstätigkeit des Bakteriums bildet. Viele farbstoffbildende niedere Organismen, wie z. B. Pilze, bilden zugleich auch mehr oder weniger Fette, entweder in freiem Zustande oder gebunden an die Farbstoffe, die in letzterem Falle Lipochrome genannt werden. Der Pilz *Peziza aeruginosa* bildet unter günstigen Bedingungen auf gefallenem und in Verwesung übergehendem Holze von Laubbäumen, wie Birke, Espe, Erle und Eiche, aber auch manchmal von Nadelhölzern, ein grünlich blaues Pigment, das oft dicke Stämme durchsetzt. Bei seinen Versuchen — gemeinsam mit Gulinow — fand Verf., daß das Pigment sich im Holze sowohl in freiem Zustande vorfindet, wie auch in der Hauptsache in Verbindung mit Fett oder richtiger mit Fettsäuren, und ebenso in Verbindung mit harzähnlichen Substanzen, die in ihren physikalischen Eigenschaften den Gummiharzen nahestehen, sich aber von ihnen durch sauren Charakter, Unlöslichkeit in Petroleumäther und geringe Löslichkeit in Wasser unterscheiden. Wird diese komplizierte Verbindung durch Abspaltung von Fett und Harz zerlegt, so löst sich der Farbstoff etwas in Wasser. In reinem Zustande ist der Farbstoff ein stickstofffreier Körper und stellt eine Säure vor, die als Alkoholsäure anzusehen ist. Er kommt im Holze in sehr wechselnden Mengen (1—10 %) vor. Oft ist der Gehalt an Fett so groß, daß sich beim Aufpressen von Papier Fettflecken in letzterem bilden. Beim Ausziehen mit Petroläther wurden 2—3 % erhalten. Ausdrücklich muß hervorgehoben werden, daß das Fett nicht zu den Bestandteilen des Holzes gehört, es ist ein Produkt der niederen Organismen. Die aus den verschiedenen Holzarten erhaltenen Fette sind nicht ganz gleich. Aus Eichenholz betrug die Verseifungszahl 262, die Jodzahl 67,5; aus Birkenholz Verseifungszahl 214,7. Die Fettsäuren aus dem faulenden Holze sind bei gewöhnlicher Temperatur eine feste Masse mit Schmelzpunkt 46—48°, er liegt zwischen dem Schmelzpunkt der Laurin- und Myristinsäure. Das Molekulargewicht ist 214,3, liegt auch zwischen dem der angeführten Säuren.

Cospi, Saft eines Gummibaumes vom oberen Amazonasstrome. Unter dem Namen *Cospi* ging dem Kolonialwirtschaftlichen Komitee vom oberen Amazonasstrome der Saft eines Gummibaumes zu, aus dem beim andauernden Kochen Kopal zu erhalten sein sollte. Nach der Untersuchung im Pharm. Institut der Universität Berlin stellt der Saft eine weiße Emulsion dar, von eigenartigem, etwas säuerlichem Geruche. Sowohl durch Koagulieren mit Essigsäure, als auch durch einfaches Erwärmen des Saftes unter ständigem Umrühren ließ sich eine plastische Masse gewinnen, die beim Erkalten erhärtete, beim Kneten in warmem Wasser jedoch plastisch wurde und sich in jeder Beziehung wie Rohguttapercha resp. Balata ver-

hielt. Die Masse löste sich leicht und völlig in Chloroform, aus dieser Lösung fällte Alkohol 28 %. Bei der Behandlung des Rohproduktes mit Aceton gingen 83,8 % Harz in Lösung. Hiernach handelt es sich um ein Produkt, das sich in mancher Hinsicht wie Guttapercha verhält, dessen Harzgehalt allerdings sehr hoch, und dessen durch Alkohol fällbare Anteile mehr die Eigenschaften des Kautschuks als der Reingutta zeigen, d. h. sehr elastisch sind und in warmem Wasser nicht mehr erweichen¹.

Gehalt der Abführdrogen an Oxymethylantrachinonen. Nach dem Verfahren, wie es Tschirch zur kolorimetrischen Wertbestimmung des Rhabarberpulvers anwendete (s. unter Polygonaceae), bestimmte Christofolletti² den prozentischen Gehalt an freien und gebundenen Oxymethylantrachinonen in folgenden (lufttrockenen) Drogen: *Cortex Rhamni Frangulae*, nicht gepulvert: 4,5–5,0 % (3 Muster); fein gepulvert: 5,0 %. Die alkalischen Lösungen waren rein kirschrot. *Cortex Rhamni Purshianae*, nicht gepulvert: 1,4 bis 2,0 % (3 Muster); fein gepulvert: 1,6 %. Die alkalischen Lösungen waren rötlichgelb. *Fructus Rhamni catharticae*: 0,76 %. *Folia Sennae Alexandrinae*: 1,0 %. *Folia Sennae Tinnevely*: 1,2 %. *Folliculi Sennae*: 1,33 %. Die alkalischen Lösungen waren rötlich mit einem Stich ins Grünliche, sie wurden aber schön rot, wenn man sie mit einem Stückchen Ätzkali oder 10 ccm Ammoniakflüssigkeit (10 %ig) 12 Stunden stehen ließ. In der Aloë ist nur ein freies Oxymethylantrachinon (Aloë-Emodin) enthalten, weshalb das Bestimmungsverfahren abgeändert werden mußte, insbesondere war, um die Überführung von Aloin in Emodin zu verhindern, eine Erwärmung zu vermeiden. Es wurde daher in folgender Weise verfahren: Man löste 5 g Aloë in 50 ccm Weingeist (30 %ig) ohne Erwärmen, schüttelte diese Lösung so lange mit Benzol aus, als dieses noch gefärbt erschien, und erschöpfte dann die abgetrennte Benzolschicht durch Ausschütteln mit Ammoniakflüssigkeit (10 %ig) so lange, bis letztere sich nicht mehr rot färbte. Die vereinigten Ammoniakausschüttelungen füllte man mit destilliertem Wasser zu 1 l auf und verglich sie dann mit der Normal-Emodinlösung, wie es bei Rhabarber geschehen war. Um eine rein rote Farbe zu erhalten, mußten auch hier die verdünnten Lösungen mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit versetzt werden. Für die verschiedenen Aloësorten waren folgende Werte erhalten worden:

Aloë lucida Cap., hart	0,08 %
„ „ „ weich	0,2 „
Uganda-Aloë (Kap-Aloë, neues Verfahren)	0,5 „
Barbados-Aloë	1,0 „
„ (neues Verfahren)	0,33 „
Curaçao-Aloë	0,8 „

Von Tschirch wird auf Grund dieser Ergebnisse bemerkt, daß man die Rinde von *Rhamnus Frangula* wegen ihres hohen Gehaltes an Oxymethylantrachinon nicht zu Gunsten der *Cascara sagrada*

1. Tropenpflanzer 1904, 43.

2. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharmac. 1904, 456.

aus dem Arzneischatz entfernen sollte, und ebenso habe sich wieder gezeigt, daß die Folliculi Sennae gehaltreicher seien als die Folia, worauf Tschirch schon einmal aufmerksam gemacht hat.

Fremdartige Buccoblätter, deren botanische Abstammung noch nicht festgestellt werden konnte, beschrieb E. Sage¹. Dieselben sind ziemlich oval mit scharfer, etwas zurückgebogener Spitze und ganzrandig, von lederartiger Konsistenz und mit Öldrüsen durchsetzt, 3—6 mm lang und im Durchschnitt 1,75 mm breit. Beim längeren Kochen mit Wasser geben sie reichlich Schleim und ein aromatisches Infusum, wie die Blätter von *Barosma betulina*. Auch der Ölgehalt ist etwa dem der letzteren Blätter gleich. Das halbfeste Öl riecht stark pfefferminzähnlich und enthält das den runden Buccoblättern besonders eigentümliche Diosphenol.

Verfälschtes Enzianpulver und Scammonium. Ersteres wurde zu wiederholten Malen im Handel in den Vereinigten Staaten in letzter Zeit angetroffen. Es hatte ein Zusatz von Mandelschalen (wahrscheinlich den Steinschalen) stattgefunden. Aroma und Aschengehalt der grob verfälschten Ware ließen nichts zu wünschen übrig — ein neuer Beweis, wie notwendig die mikroskopische Prüfung ist. In großen Mengen ist eine falsche Scammoniumwurzel auf den Markt gekommen und hauptsächlich nach England exportiert worden. Es handelte sich um die Wurzel von *Ipomoea Orizabensis*, die sogenannte »holzige Jalape«. Die Wurzel soll 12—18 % eines Harzes führen, das dem echten Scammoniumharz zwar ähnlich, aber nicht mit ihm identisch ist. Echte Wurzel enthält nur 5—6 % Harz².

Über das Vorkommen von Hexonbasen in den Knollen der Kartoffel und der Dahlie; von E. Schulze³. Aus den Kartoffelknollen konnte der Verf. Arginin, Histidin und Lysin abscheiden; doch war die Ausbeute an diesen Basen nur gering. Die Knollen der Dahlie lieferten Arginin in kleiner Menge. Diese Befunde geben im Verein mit dem früher schon erbrachten Nachweis von Asparagin und Aminosäuren in den genannten Knollen eine neue Stütze für die vom Verf. aus seinen Untersuchungen früher schon abgeleitete Schlußfolgerung, daß im Saft der Wurzeln und Knollen ein Gemenge von Stickstoffverbindungen sich findet, das in seiner Zusammensetzung dem in den Keimpflanzen enthaltenen sehr ähnlich ist. Aus den Kartoffelknollen konnte auch in sehr kleiner Menge eine Base dargestellt werden, die allem Anschein nach identisch mit Trigonellin war.

Über Oleum Rusci (Brusci) und Oleum betulinum empyreumaticum machte H. Schelenz⁴ einige geschichtliche Angaben.

Über die Primelkrankheit und andere durch Pflanzen verursachte Hautentzündungen; von E. Hoffmann⁵. Außer der all-

1. The Chem. and Drugg. 1904, No. 1286; d. Pharm. Ztg. 1904. 885.

2. Americ. Journ. of Pharm. 1904, 288; d. Pharm. Centralh. 1904, 676.

3. Landw. Versuchstation, Bd. 59, 331; d. Biochem. Centralbl. 1904,

426. 4. Pharm. Centralh. 1904, 925.

5. Münch. Med. Wochenschr. 1904, Heft 44.

gemein als hautreizend bekannten Primel benennt Verf. noch andere Pflanzen, welche ähnlich entzündungserregend auf die Haut wirken: der Giftsumach, *Rhus toxicodendron*, dessen Blätter einen milchigen, sich an der Luft schwärzenden Saft enthalten, welcher dem Kardol identisch oder nahestehend ist; Kardol ist ferner der wirksame Bestandteil der sog. Elefantensäure, *Anacardium orient. und occidentale*. Als hautreizend erwies sich außerdem das *Chrysanthemum indicum*, dessen reizender Bestandteil vielleicht das Kikuöl darstellt; ferner die Blätter oder Wurzel der Meerzwiebel (*Scilla maritima*) und endlich die Blätter des Lebensbaumes, *Thuja occidentalis*.

Untersuchungen über Pfeilgifte aus Deutsch-Ostafrika; von L. Brieger und M. Krause¹. Der Untersuchung unterlagen Hölzer, Blätter und Früchte von *Acocanthera* aus Bagamoyo, Mombo und Tanga, angeblich sämtlich von *Acocanthera abyssinica* abstammend und auch von K. Schumann trotz gewisser äußerer Verschiedenheiten als einer Art zugehörig angesprochen. Die Verff. halten dagegen die Trennung in zwei Arten für gerechtfertigt, da Holz und Blätter aus Bagamoyo im Gegensatz zu den anderen reichlich rotbraunen Farbstoff aufwiesen. Von der *Acocanthera*, die Fraser untersucht hat, unterschieden sich die vorliegenden dadurch, daß jede Frucht nur ein Samenkorn enthielt. Die chemische Untersuchung war vor allem auf die Gewinnung von kristallinischen Glykosiden gerichtet; es wurden aber neben geringen Mengen ungiftiger Kristalle bei aller Vorsicht nur amorphe Sirupe gewonnen, die nur in Berührung mit verdunstender flüssiger Luft vorübergehend kristallisierten. Nach 2 Analysen enthält die wirksame Substanz etwa 44 % Kohlenstoff und 6 % Wasserstoff, ist also sicher von dem Abyssinin und Ouabain verschieden. Die letale Dosis ist bei Meeresschweinchen 2,4 mg auf 1 kg; der Tod tritt dann unter Brech- und Krampferscheinungen, Abgabe von Harn und Kot ein. Beim Kaninchen zeitigt die gleiche Gabe nur vorübergehende Lähmungserscheinungen. Im Gegensatz zu den früher beschriebenen wirkt das neue Glykosid weder anästhesierend auf die Cornea, noch erweiternd auf die Pupille. Das Gift scheint, selbst im Exsikkator und im Dunkeln, bei Aufbewahrung an Wirksamkeit zu verlieren und büßt sie beim Erhitzen auf 100° vollständig ein. Nach dem Erwärmen mit Salzsäure auf 70° scheiden sich Nadeln ab, von denen etwa 2 mg ein Meeresschweinchen in 1 Stunde ohne Brechreiz, aber unter sehr heftigen Krampferscheinungen töten. Versuche zur Immunisierung gegen das neue Gift blieben erfolglos, ebenso solche der fermentativen Einwirkung von gleichzeitig injiziertem Emulsin oder Zymase. Möglicherweise ist in dem Fruchtfleische der *Acocanthera* ein geeignetes Ferment enthalten. Die bisher erhaltenen Früchte waren zu diesbezüglichen Versuchen wegen weitgehender Zerstörung durch Insekten nicht verwendbar.

1. Arch. intern. de Pharmacodyn. et de Thér. 1903, 399; d. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 82.

II. Spezieller Teil.

Abietaceae.

Das Vorkommen von Mannan im Holze und den Nadeln von Fichten ist im Spätsommer größer als im zeitigen Winter, was Storer¹ dadurch zu erklären versuchte, daß dieser Vorrat an Reservestoff zur Bildung neuer Blätter im Herbste oder zur Nahrung während des Winters für die Blätter dient, die im Frühjahr die alten Blätter verdrängen. Auch im Holze anderer Baumarten, der Roßkastanie, des Apfelbaumes, der Linde u. s. w., wurde Mannan gefunden, ferner in den Wurzeln des Rotklee, in den Blättern desselben und des Apfelbaumes, des Flieders, Maulbeerbaumes, auch in einigen Früchten (Äpfeln, Bananen, Oliven, Kastanien, Mandeln u. s. w.). Im Ahornzucker wurde jedoch keine Mannose gefunden.

Über Larixinsäure und Maltol; von Peratoner und Tamburello². Verff. stellten fest, daß die aus der Rinde des Lärchenbaumes dargestellte Larixinsäure mit dem beim Rösten von Malz erhaltenen und auch schon aus Koniferennadeln dargestellten Maltol identisch ist. Verff. stellten aus Lärchenrinde frische Larixinsäure dar und stellten für das reine Produkt den Schmelzpunkt 159° fest, der auch dem Maltol zukommt. Wurde die Säure nur einmal umkristallisiert, so ergab sich der von Stenhouse früher angegebene Schmelzpunkt von 153°. Die Formel des Letzteren: Larixinsäure = $C_8H_8O_8$ konnten die Verff. bestätigen. Die völlige Identität dieser Larixinsäure mit dem Maltol wurde bestätigt durch Darstellung der Benzoylderivate beider Körper (Schmelzp. 115°). Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung wurden durch beide Körper reduziert, Eisenchlorid gibt mit beiden die gleiche violettrote Färbung u. s. w.

Künstliche venetianische Terpentine unterscheiden sich vom Lärchenterpentin dadurch, daß sie an einer Flamme nicht zum Brennen zu bringen sind. In 90 %igem Alkohol lösen sie sich nicht, sondern verteilen sich nur und bilden in der Ruhe zwei oder mehr Schichten, die beim Schütteln wieder eine Emulsion ergeben. E. Andés³ hat gegen 30 solcher Terpentine, unter denen zwei aus chemischen Fabriken Italiens stammten, untersucht und als Kunsterzeugnisse befunden. Die Herstellung solcher Kunstterpentine wird in folgender Weise geübt: Zur Verwendung kommt ein sehr hellfarbiges Kolophonium, dem meist ein sehr helles Harzöl bis zur Erreichung der Konsistenz des Terpentins zugesetzt wird. Zur Verbesserung des Geruches werden Elemi oder geringe Mengen ätherischer Öle, besonders Zitronellaöl, Kümmelöl u. a. beigemischt, jedoch erst, nachdem das flüssige innige Gemisch sorgfältig durchgeseiht ist. Um ein dem natürlichen Terpentin ähnliches Produkt

1. Chem.-Ztg. 1903, Rep. 241.
3. d. Pharm. Ztg. 1904, 990.

2. Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 3407.

zu erhalten, nimmt man Terpentinöl. Es werden folgende Vorschriften mitgeteilt: I. 50 Teile ganz helles Kolophonium, 25 Teile gereinigtes Harzöl, 0,5 Teile Zitronellaöl. II. 50 Teile Kolophonium, 20 Teile Harzöl, 5 Teile Elemi. III. 50 Teile Kolophonium, 5 Teile Elemi, 14 Teile Terpentinöl. IV. 50 Teile Kolophonium, 14 Teile Terpentinöl, 3 Teile Pinolin.

Oregonbalsam. Über die Herkunft dieser über New-York gehandelten Droge, die in Geruch und Aussehen dem Kanadabalsam ähnlich und nur dunkler gefärbt ist als dieser, herrschte lange Zeit große Ungewißheit. Man wußte nur, daß er zum Verfälschen des letzteren diene, was bei einem Preisverhältnis von 85 : 3,75 immerhin lohnend erschien. Als Stammpflanze stellte E. Kremers¹, der auch den Balsam von seinen Schülern chemisch untersuchen ließ, die Douglas-Tanne, die sogenannte Rottanne der pacifischen Küste, fest. Unter den zahlreichen Synonymen, welche diese Konifere aufweist, gilt jetzt als korrekter Name: *Pseudotsuga mucronata* oder *Picea sitchensis*. Die verschiedenen Muster der Handelsware von Oregonbalsam zeigten folgende Kennzahlen (Konstanten): Sp. Gew. 0,993—1,01; $\alpha_D = -1^\circ 16'$ bis $+4^\circ 13'$; Säurezahl 102—116. Das mittels Dampf destillierte Öl zeigte angenehmen Terpengeruch, ein sp. Gew. von 0,822—0,873, $\alpha_D -34^\circ 37'$ bis $-39^\circ 55'$. Diese Linksdrehung ist die stärkste von allen gewöhnlichen Terpenen, während das spezifische Gewicht je nach Herkunft großen Schwankungen unterworfen ist. Die Darstellung der kristallisierten Harzsäuren aus dem Balsam stieß auf große Schwierigkeiten, gelang aber schließlich mit Hilfe von Eisessig. Die Schmelzpunkte der bisher aus den einzelnen Mustern dargestellten Säuren lagen bei $154-155^\circ$, einmal bei $135-136^\circ$. Der Drehungswinkel in 10 %iger alkoholischer Lösung betrug $3^\circ 37'$ im 100 mm-Rohre und $7^\circ 13'$ im 200 mm-Rohre (Abiätinsäure?). Die starke Linksdrehung des Öles und die ebenfalls vorhandene Linksdrehung der in geringer Menge dargestellten Harzsäuren läßt den Schluß zu, daß andere spezifische Körper von starker Rechtsdrehung in dem Balsam enthalten sein müssen, worüber weitere Untersuchungen angestellt werden sollen.

Zur Kenntnis des Kolophonium; von W. Fahrion². Verf. veröffentlichte vor einiger Zeit³ eine Arbeit, deren hauptsächlichsten Resultate folgende waren: Das amerikanische Kolophonium enthält als Hauptbestandteil eine petrolätherlösliche Säure der Formel $C_{30}H_{50}O_2$, welche vielleicht ihrerseits aus verschiedenen Isomeren besteht. Diese Säure ist sehr zur Autoxydation geneigt und liefert petrolätherunlösliche Produkte. Beides wurde von Tschirch und Studer⁴ bestritten. Letztere fanden im amerikanischen Kolophonium drei isomere Säuren der Formel $C_{31}H_{52}O_2$, die α -, β - und γ -Abiätinsäure. Sie halten zwar bei Harzsäuren Oxydationen für

1. Pharmaceut. Review 1904, 293; d. Pharm. Centralh. 1904, 960.

2. Ztschr. f. angew. Chem. 1904, 239.

3. Dies. Bericht 1901, 26.

4. Arch. d. Pharm. 1903, 495.

möglich, welche zur Bildung amorpher Körper führen und geben zu, daß Kolophonimpulver beim Liegen an der Luft in Petroläther schwerer löslich wird und seine Verseifungszahl sich erhöht. Da sie aber fanden, daß die α -Abietinsäure in Petroläther schwer löslich ist und eine höhere Verseifungszahl besitzt als die β - und γ -Säure, so glaubten sie jene Erscheinung besser, als durch Annahme eines Autoxydationsprozesses, durch die Annahme erklären zu können, daß eine molekulare Umlagerung der β - und γ -Säure in die α -Säure stattfinde. Einen Beweis gegen die Autoxydation erbrachten Tschirch und Studer nicht. Verf. glaubt aber einen weiteren Beweis für die Autoxydation liefern zu können, indem er früher fand, daß die »oxydierten Fettsäuren« sich in alkoholischer Lösung durch naszierenden Wasserstoff reduzieren lassen und dadurch wieder in Petroläther löslich werden. Orientierende Versuche zeigten, daß dasselbe auch für die »oxydierten Harzsäuren« gilt. Weitere Versuche stellte Verf. in Aussicht.

Harzsäuren. Von A. Tschirch und seinen Mitarbeitern¹ sind bis dahin folgende Harzsäuren aus den Koniferenharzprodukten isoliert und untersucht worden:

(Tabelle siehe folgende Seite.)

Acanthaceae.

Über Gymnostachyum febrifugum berichtete David Hooper². Es findet in Indien Verwendung als Arzneipflanze, indem seine Wurzeln gekocht und innerlich mit Knoblauch oder Pfeffer den Frauen nach der Niederkunft eingegeben werden; auch gegen Fieber und Gallenkrankheiten finden sie Anwendung. Die Rhizome sind $1\frac{1}{4}$ —2 Zoll lang, $\frac{3}{16}$ Zoll im Durchmesser, braun und von bitterem Geschmack. Sie besitzen holzige Beschaffenheit und ein Querschnitt zeigt eine braune bis rothbraune Epidermis, eine dicke schwärzliche Rinde und ein hellgefärbtes Holz mit hohlem Zentrum. Die Rinde enthält die wirksamen Bestandteile. Der Bitterstoff ist harziger Natur, teilweise löslich in Äther und Wasser, gänzlich löslich in Alkohol. Er besitzt Säurecharakter und löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Alkaloide wurden nicht gefunden, wohl aber Cholesterol.

Verfälschung von *Radix Spigeliae*. Durch Kultur von in frischem Zustande erhaltenen Pflanzen, von welchen die Marylandische Spigeliawurzel gesammelt wird, gelang es R. H. True³ die Pflanze festzustellen, von welcher eine häufig vorkommende Verfälschung oder Verweckselung derselben abstammt. Es ist dies *Ruellia ciliosa*, eine Acanthacee, welche sich durch das Vorkommen von eigenartigen Cystolithen und stark verdickten Steinzellen auszeichnet, die im Längsschnitt das Aussehen von querdurchschnittenen

1. Archiv der Pharm. 1903, 585.

2. The Pharm. Journ. No. 1775, 1904, 2. Juli, 4; d. Pharm. Ztg. 1904, 682.

3. Pharmaceut. Review 1903, 364; d. Pharm. Centralh. 1904, 42.

Name der Säure	Schmelzpunkt, Grad	Berechnete Formel	Direkte Säurezahl	Verseifungszahl, heiß
Mittels Ammoniumkarbonatlösung isolierte Harzsäuren:				
Piceipimarinsäure . . .	130—135	$C_{12}H_{20}O_3$	286,60	288,00
Mancopalinsäure . . .	175	$C_8H_{12}O_3$	397,60	397,60
Mancopalensäure . . .	100—105	$C_8H_{14}O_3$	392,00	392,00
Palabieninsäure . . .	110	$C_{13}H_{20}O_2$	187,99	235,50
Kaurinsäure . . .	192	$C_{10}H_{16}O_2$	330,40	234,60
Canadinsäure . . .	135—136	$C_{19}H_{34}O_2$	191,82	191,80
Piceapimarinsäure . . .	130—132	$C_{13}H_{20}O_2$	261,91	262,13
Pimarinsäure . . .	118—119	$C_{14}H_{22}O_2$	251,94	255,27
Abieninsäure . . .	114—115	$C_{13}H_{20}O_3$	176,40	257,60
Laricopininsäure . . .	75—80	$C_{21}H_{40}O_2$	176,97	242,90
α -Abietinsäure . . .	155	$C_{19}H_{28}O_3$	176,40	245,80
β -Abietinsäure . . .	158	$C_{19}H_{26}O_3$	173,60	189,00
Beljiabieninsäure . . .	113—115	$C_{15}H_{20}O_2$	182,28	255,00

Mittels Natriumkarbonatlösung isolierte Säuren:				
α -Mancopalolsäure . . .	85—90	$C_{10}H_{18}O_3$	325,50	330,40
β -Mancopalolsäure . . .	83—88	$C_{10}H_{18}O_3$	322,50	330,00
α -Palabietinolsäure . . .	90—95	$C_{16}H_{24}O_3$	193,76	311,92
β -Palabietinolsäure . . .	90—95	$C_{16}H_{24}O_3$	190,40	299,04
α -Kaurolsäure . . .	81—83	$C_{13}H_{20}O_2$	279,30	282,00
β -Kaurolsäure . . .	85—87	$C_{13}H_{20}O_2$	278,10	283,40
Silveolsäure . . .	138	$C_{14}H_{20}O_2$	223,60	227,70
Canadolsäure . . .	143—145	$C_{19}H_{38}O_2$	191,85	328,38
Laricinsäure . . .	147—148	$C_{20}H_{30}O_2$	190,40	395,92
Abietolsäure . . .	145—153	$C_{20}H_{28}O_2$	189,00	350,00
Laricopinonsäure . . .	97	$C_{20}H_{28}O_2$	181,07	257,20
γ -Abietinsäure . . .	153—154	$C_{19}H_{28}O_2$	182,00	183,40
Pimarsäure . . .	144—146	$C_{20}H_{30}O_2$	185,66	185,97
Piceapimarsäure . . .	144—145	$C_{20}H_{30}O_2$	192,02	191,01
Palabietinsäure . . .	153—154	$C_{19}H_{28}O_2$	182,00	320,88
α -Abietinolsäure . . .	95—96	$C_{16}H_{24}O_3$	218,40	285,60
β -Abietinolsäure . . .	93—94	$C_{16}H_{24}O_3$	217,00	266,00
α -Larinolsäure . . .	80—81	$C_{18}H_{26}O_3$	198,80	316,40
β -Larinolsäure . . .	85—86	$C_{18}H_{26}O_3$	196,00	302,40
α -Canadinolsäure . . .	95	$C_{19}H_{30}O_2$	199,89	200,70
β -Canadinolsäure . . .	95	$C_{19}H_{30}O_2$	197,79	198,88
α -Piceapimarolsäure . . .	95	$C_{25}H_{44}O_3$	165,62	165,53
β -Piceapimarolsäure . . .	94	$C_{25}H_{44}O_3$	165,08	165,31
α -Pimarolsäure . . .	90—91	$C_{18}H_{26}O_3$	195,91	195,32
β -Pimarolsäure . . .	89—96	$C_{18}H_{26}O_3$	196,44	198,85
α -Silvinolsäure . . .	unter 100	$C_{15}H_{26}O_3$	229,60	233,00
β -Silvinolsäure . . .	unter 100	$C_{14}H_{24}O_3$	243,60	250,60
α -Picipimarolsäure . . .	95—96	$C_{18}H_{28}O_2$	200,00	200,00
β -Picipimarolsäure . . .	93—94	$C_{18}H_{28}O_2$	205,50	207,00
Beljiabietinsäure . . .	153—154	$C_{19}H_{28}O_3$	182,00	333,20
α -Beljiabietinolsäure . . .	95—96	$C_{16}H_{24}O_2$	210,00	274,40
β -Beljiabietinolsäure . . .	95—96	$C_{16}H_{24}O_2$	210,00	257,00

Bastfasern besitzen und in der Rinde des Rhizoms und der Wurzel vorkommen.

Algae.

Über die Produkte der Hydrolyse von Seetang (*Fucus*), *Laminaria* und *Carragheenmoos*; von A. Mütter und B. Tollens¹. Seetang von der biologischen Station auf Helgoland wurde mit 2 %iger Schwefelsäure übergossen. Aus dieser konnte nach 24-stündiger Einwirkung Mannit gewonnen werden. Der Rest wurde der Hydrolyse mit 5 %iger Schwefelsäure (8 Stunden, 100°) unterworfen. Dadurch wurde Fucose und wenig Arabinose erhalten, so daß außer dem Fucosan noch ein Pentosan, wahrscheinlich Araban im Seetang enthalten ist. Auch geringe Mengen von Galactan, durch aufgefundenene Galactose bewiesen, sind vorhanden. Auch bei der Verarbeitung von *Laminaria digitata* (aus Helgoland) wurde Mannit und Fucose neben anderen Produkten gewonnen. Ebenso wurde Mannit bei der Hydrolyse des Carragheenmooses aufgefunden, ferner darin Hydroxymethylfurfural und d-Galactose, wahrscheinlich auch Fructose und Glykose.

Fucol. Das Verfahren bezweckt, fette Öle von hoher Emulgierbarkeit und mit einem Gehalt an Jod zu gewinnen, welche den gleichen medizinischen Wert haben wie Lebertran. Frisch gepflückte jodhaltige Algenarten des Meeres, z. B. *Laminaria digitata*, *Laminaria saccharina*, *Fucus serratus*, *Fucus vesiculosus* u. a., werden getrocknet, zerschnitten und in eisernen Trommeln so weit geröstet, daß sie sich leicht zwischen den Fingern zerreiben lassen. Das Röstgut wird fein gemahlen und sofort mit Sesamöl oder Erdnußöl vermischt. Dabei gehen aus den Algen die in Öl löslichen Stoffe, besonders ein empyreumatisches Öl von sehr hoher Säurezahl, in das zum Ausziehen benutzte Öl über. Nach achttägigem Stehen wird abgessogen, der Rückstand ausgepreßt und das Öl filtriert. Man verwendet 10 T. gerösteter Algen auf 90 T. fetten Öles. Die Emulgierbarkeit ist die gleiche wie bei Lebertran; es kann daher auch zu technischen Zwecken, z. B. als Bohröl, Verwendung finden. D. R.-P. 157292. K. Fr. Töllner, Bremen.

Anacardiaceae.

Das Gummi von *Mangifera indica* L. unterzog P. Leme-lands² einer Untersuchung. *Mangifera indica* L. oder *Mangifera domestica* Gaertner ist ein 12—15 m hoher, in Ostindien einheimischer Baum. Die Frucht enthält ein eßbares Mus. Der Stamm sondert Gummi ab, der in den einzelnen Ländern unter verschiedenen Namen bekannt ist, so in Hindustane als Aub-ki-gond, in Ceylon als Amba-Melleiyam u. s. w. Er besteht aus dunklen, nuß-

1. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 298. 2. Journ. de Pharm. et de Chim. 1904, No. 12, 584; d. Pharm. Ztg. 1904, 682.

großen Stücken von rötlichgelber Farbe, durchscheinend und tiefgefurcht. Sie sind häufig vermischt mit Fragmenten einer rotbraunen Rinde und hellgrünen Blattresten; die Bruchfläche ist schön muschelartig. Es besteht aus 39,36 % Asche, welche etwas Potasche, kein Eisen, aber viel Kalk enthält. Es ist unlöslich in Alkohol und besitzt ein oxydierendes Ferment, 25,33 % Galaktose und 35 % Pentose.

Die *Samen von Rhus glabra* unterzogen Frankforter und Martin¹ einer Untersuchung, die sich auf Feuchtigkeitsgehalt, Asche, Extrakt, Säuren, Öl u. s. w. erstreckte. Verff. fanden unter anderem hochmolekulare Säuren, vor allem aber 9,1 % Öl in demselben. Dasselbe stellte eine hellgelbe Flüssigkeit von eigenartigem Geruch und angenehmem Geschmack dar. Bei — 24 C. wurde es fest. Verseifungszahl 195, Jodzahl 86. Die unverseifbare Substanz in dem Öl hatte Cholesterincharakter und erwies sich als ein einwertiger Alkohol. Das Öl ist ein fast nicht trocknendes.

Anonaceae.

Über die Bestandteile der Samen von Monodora Myristica Dunal; von H. Thoms². Die Samen von *Monodora Myristica* Dunal, einer Pflanze, die an der Westküste Afrikas, von Sierra Leone über Oberguinea, Kamerun, Gaboon bis nach Angola verbreitet ist, sind bei den Eingeborenen teils als Gewürz, teils als Arznei sehr gesucht. Die braunen Samen enthalten rund 50 % an ätherlöslichen, bei 97° nicht flüchtigen Bestandteilen, deren Säurezahl 12,04, Esterzahl 148,66, Verseifungszahl 160,70 ist. Gleich zu Anfang der Extraktion schieden sich an den Wänden des Köhlchens braune, harzartige Massen ab, die in kaltem Alkohol schwer, in heißem leichter, aber nicht vollständig löslich waren. Benzol nahm nur kleine Mengen auf, Aceton hingegen fast alles. Die Samen gaben bei der Destillation mit gespannten Wasserdämpfen gegen 7 % ätherisches Öl, vom spez. Gew. 0,896 bei 20°. Das Öl besitzt eine gelbe Farbe, fluoresziert grüngelb und hat einen sehr angenehmen Geruch. Weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Abkühlen traten Abscheidungen ein. Mit alkoholischer Eisenchloridlösung gibt das Öl eine smaragdgrüne Färbung, die durch einen in den höher siedenden Anteilen befindlichen Körper bewirkt wird. Die Ebene des polarisierten Lichtes wird durch das Öl nach links abgelenkt, $[\alpha]_D^{20} = -64,16^\circ$. Wie die weitere Untersuchung ergab, besteht das ätherische Öl im wesentlichen aus Links-Limonen und einem sauerstoffhaltigen Körper der Formel $C_{10}H_{16}O$, der sehr wahrscheinlich mit Myristicol identisch ist, Myristicin oder andere Phenoläther, wie sie in dem verwandten ätherischen Muskatnußöl vorkommen, wurden im Monardaöl nicht gefunden.

1. Americ. Journ. of Pharm. 1904, 151.

2. Ber. d. D. pharm. Ges. 1904, 24.

Apocynaceae.

Über einige dem Cholesterin nahestehende Stoffe aus Brek von Borneo; von J. Sack und B. Tollens¹. Brek ist der Milchsafte von *Alstonia costulata* Miq. oder *Dryera costulata* Hook. in koaguliertem Zustande und äußerlich einer geringen Guttapercha ähnlich. Aus ihm konnten drei dem Cholesterin nahestehende kristallisierte Körper Alstol, Alstonin und Isoalstonin neben einem kautschukähnlichen Rückstand gewonnen werden.

Über den Stand der Strophantus-Frage vom botanisch-pharmakognostischen, vom chemischen und vom pharmakologischen und klinischen Standpunkt; von E. Gilg, H. Thoms und H. Schedel². Verff. waren bestrebt, für den Arzneibedarf ein in Gehalt und Wirkung möglichst gleichmäßig fallendes, sowie schon durch das Äußere leicht und sicher zu charakterisierendes Produkt ausfindig zu machen. Im Anschluß an frühere Veröffentlichungen³ bestätigte Gilg von neuem, daß von allen im Handel befindlichen Strophanthussamen denen von *Strophanthus gratus* (Wall. et Hook.) Franch. infolge mehrerer günstiger Eigenschaften der Vorzug gebührt. Ihr Äußeres schon läßt sie auf den ersten Blick ohne jede morphologische und anatomische Untersuchung von allen anderen Strophanthussamen unterscheiden und trennen, selbst in komplizierten Gemischen. Durch das Fehlen jeglicher Behaarung unterscheiden sie sich einerseits von allen afrikanischen Arten der Gattung *Strophanthus*, welche mehr oder weniger stark und verschieden behaart sind, durch ihre hervortretend hellgelbe bis goldbraune Färbung, andererseits von den allerdings ebenfalls kahlen, dafür aber dunkelbraunen bis schwarzen, auch mit »*Strophanthus*« bezeichneten Arten (*Kickxia* und *Holarrhena*). Außerdem besitzt der Samen von *Strophanthus gratus* die vorteilhafte und für die Therapie äußerst wichtige Eigenschaft, den wirksamen Bestandteil, das Glykosid Strophanthin, in leicht zu gewinnender, kristallisierender Form zu enthalten, während dasselbe aus den Samen fast aller anderen *Strophanthus*-arten meist nur amorph erhalten werden kann. Das kristallisierte Strophanthin gestattet infolgedessen genaueste Dosierung und muß mit aller Bestimmtheit sicher festzustellende Reaktionen im menschlichen und tierischen Körper auslösen. Die Samen der übrigen *Strophanthus*-arten dagegen besitzen bekanntlich verschiedenartige physiologische Wirkungen auf den menschlichen Organismus, was hier und da zu unangenehmen Komplikationen führen kann. Aus den Samen von *Strophanthus gratus* isolierte Thoms das kristallisierende Strophanthin in einer Ausbeute von 3,6 %. Diesen Körper von der Zusammensetzung: $C_{30}H_{46}O_{12} \cdot 9H_2O$ bezeichnete Thoms mit »Gratus-Strophanthin«, und fand, daß es chemisch mit dem von Arnaud aus dem Quabaioholze erhaltenen Glykoside Quabain identisch ist. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Gratus-Strophanthin charakterisierte Thoms

1. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 4110.
1904, 90, 104 u. 120.

2. Ber. d. D. pharm. Ges.
3. Dies. Bericht 1902, 32.

wie folgt, indem er den Text gleichzeitig zur Aufnahme in das Arzneibuch vorschlägt: »Farblose, atlasglänzende, quadratische Tafeln von bitterem Geschmack, leicht löslich in heißem Wasser, in etwa 100 Teilen Wasser von 15°, etwa 30 Teilen absolutem Alkohol, etwa 30 Teilen Amylalkohol löslich, schwer löslich in Essigäther, Äther und Chloroform. Wird eine Lösung von 0,01 g in 1 g Wasser mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, so färbt sich diese rosa bis rot, während die wässrige Flüssigkeit eine schmutziggrüne Färbung annimmt. Das g-Strophanthin (= Gratus-Strophanthin) verliere im Trockenschrank bei 105° 20 % Feuchtigkeit; das so getrocknete Präparat schmelze bei 187—188°. g-Strophanthin soll nach dem Verbrennen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen. Sehr vorsichtig aufzubewahren.« Durch verdünnte Schwefel- oder Salzsäure findet in der Siedehitze eine hydrolytische Spaltung des g-Strophanthin statt, wobei Rhamnose gebildet wird. Um die verschiedenen Strophanthine von einander zu unterscheiden, schlägt Thoms, wie schon angedeutet, vor, dem Worte Strophanthin den kleinen Anfangsbuchstaben der betreffenden Strophanthusart hinzuzufügen, also: g-Strophanthin aus *Str. gratus*, h-Strophanthin aus *Str. hispidus*, k-Strophanthin aus *Str. Kombé*, e-Strophanthin aus *Str. Eminii* u. s. f. Von Schedel wurde der therapeutische Wert des g-Strophanthin klinisch geprüft. Seine Anwendung empfiehlt sich bei allen auf Klappenerkrankung, Entartung der Muskeln beruhenden und nach überstandenen anderen Krankheiten auftretenden Schwächezuständen des Herzens. Zwar kann es Digitalis in schweren Fällen nicht ersetzen, doch hat es, wie Schedel des näheren darlegt, der Digitalis gegenüber mehrere Vorzüge voraus.

Zur Strophanthus-Frage. Brieger¹ machte darauf aufmerksam, daß die Kurve der Herzwirkung des von Thoms dargestellten g-Strophanthin der Digitaliskurve sehr nahe kommt. Gleichzeitig teilt er mit, daß er aus dem Pfeilgift der Eingeborenen von Ostafrika ein kristallinisches, giftiges Glykosid dargestellt hat von der Wirksamkeit 0,0003 g auf 1 kg Kaninchen. Ein amorphes Glykosid, das von *Acocanthera Abyssinica* stammte, war zehnmal weniger giftig. Als Stammpflanze für das Pfeilgift kommt vielleicht auch eine Strophanthus-Art in Betracht.

Einige *Strophanthussamen*, welche im botanischen Garten zu Buitenzorg gewachsen waren, unterzog W. Boorsma² einer vorläufigen Untersuchung. Es waren dies Samen von *Strophanthus dichotomus* D. C., *Str. longicaudatus* Wight und *Str. caudatus* Kurz var. *undulata* Franch. Aus den Samen der ersteren Art wurden mit Petroläther 33 % eines gelben Öles extrahiert, das entfettete Pulver wurde alsdann nach Gerhards Verfahren mit starkem Alkohol gekocht, das Extrakt mit Wasser ausgezogen und die wäßrige Lösung mit Tannin versetzt unter Vermeidung eines Über-

1. Ber. d. D. pharm. Ges. 1904, 182.

2. Bullet. de l'Institut Botanique de Buitenzorg 1904, No. XXI, 30.

schusses, der Niederschlag mit basischem Bleiacetat eingetrocknet, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht, die alkoholische Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entbleit und das Filtrat bei gelinder Wärme verdunstet. Der Rückstand wurde alsdann in Alkohol aufgenommen und mit Äther gefällt; das Filtrat hinterließ beim Verdunsten über Schwefelsäure weiße geschmacklose Blättchen, nebst einer geringen Menge von der bitteren Substanz in amorphem Zustande. Der Ätherniederschlag war gleichfalls amorph, weißlich, äußerst bitter, in Wasser klar und leicht löslich. Aus 63 g Samen wurden nur ungefähr 30 mg erhalten. Beim Kochen mit Salzsäure wird die wäßrige Lösung getrübt, das Filtrat reduziert alkalische Kupferlösung, welche Eigenschaft die ursprüngliche Lösung nicht besitzt. Die Samen der beiden anderen Arten wurden in ähnlicher Weise untersucht, nur wurde der mit Tannin erhaltene Niederschlag statt mit Bleiessig mit Magnesiumoxyd und Wasser vermischt und zur Trockne verdampft. Die Ausbeute an bitterer Substanz war hier etwas höher. Daß strophanthinartige Glykoside vorlagen, bewies Verf. durch Anstellung physiologischer Versuche. Merkwürdig ist die Schwefelsäure-Reaktion der Glykoside und der Samen, wobei es gleichgültig ist, von welcher der drei genannten Arten das Material zu der Reaktion genommen wird. Mit Schwefelsäure, welche 20—30 % Wasser enthält, bildet die Substanz eine schön rosa gefärbte Lösung, welche nach und nach dunkler wird und eine blaue, alsbald grau werdende Trübung abscheidet. Unterschichtet man eine konzentrierte wässrige Lösung mit Schwefelsäure, so nimmt das Wasser bei gelindem Schütteln Purpurfarbe an. Die Samen geben bei Behandlung mit konz. Schwefelsäure zunächst grünliche, alsdann rosa Färbung, die durch Verkohlung allmählich dunkel wird. Bei wasserhaltiger Schwefelsäure ist die rosa Färbung sehr beständig, sie verschwindet erst nach mehreren Stunden und hält demnach viel länger an als die gleiche Farbe bei der Reaktion mit dem abgeschiedenen Glykoside. Blätter und Rinde von *Str. dichotomus* haben kaum merklichen bitteren Geschmack und enthalten demnach wohl kein Strophanthin in nennenswerter Menge.

Semen Strophanthi. Außer der chemischen Glykosidbestimmung ließen Caesar u. Loretz¹ von C. Focke auch eine physiologische Prüfung dieser Droge vornehmen und liefern, ähnlich wie es bei *Digitalis* der Fall ist, auch dieses wichtige Herzgift, insbesondere die daraus hergestellte Tinktur mit einem physiologisch genau festgestellten, gleichmäßigen Wirkungswert. C. u. L. stellten bei den *Strophanthus*-Prüfungen fest, daß der als Ersatz des officinellen *Kombé-Strophanthus* zur Aufnahme in das Deutsche Arzneibuch empfohlene *Strophanthus gratus* (s. oben) einen niedrigeren Wirkungswert ergab als die *Kombé*-Sorte; und daß nach der durch Focke vorgenommenen vergleichenden Feststellung der Wirkungswerte dieser beiden *Strophanthus*-sorten untereinander ein Bedürfnis

1. Caesar u. Loretz, Halle, Geschäftsbericht 1904.

zu einem Ersatz der seitherigen Pharmakopoëdroge eigentlich nicht vorliegt.

Die *Rinde von Alyxia stellata R. et S.* findet, von der Borke befreit, unter dem Namen *Pulasari* nach W. G. Boorsma¹ auf Java arzneiliche Verwendung. Dieselbe gilt als kumarinhaltig, was vom Verf. auch bestätigt werden konnte. Verf. kochte das Rindenpulver einige Stunden mit 5 %iger Salzsäure, schüttelte mit Chloroform aus, destillierte das Chloroform zum größten Teil ab und überließ das Zurückgebliebene der sehr langsamen freiwilligen Verdunstung. Es schieden sich schöne farblose Prismen aus, welche mit Chloroform abgewaschen und aus Wasser umkristallisiert geruchlos waren und bei 157—158° schmolzen. Diese Substanz löste sich wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser, reagierte gegen Phenolphthalein schwach sauer, reduzierte Fehlingsche Lösung, gab mit Eisenchlorid eine blauviolette Farbe, mit Barytwasser eine gelbe an der Luft bald sich bräunende Lösung, in wäßriger Lösung mit Brom einen Niederschlag, der aus weißen, sublimierbaren Nadeln bestand. Die Identität dieser Säure wird Verf. später bei in größerem Maßstabe vorzunehmenden Versuchen feststellen. Das Kumarin blieb beim Auskristallisieren dieser Säure nebst Anteilen der letzteren in Chloroform gelöst. Verf. konnte es jedoch nicht ganz rein isolieren, es war etwas gefärbt und schmolz bei 64—65° statt 67°. Durch den Geruch, sowie durch die Eigenschaft, beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure und Essigsäure zu bilden, charakterisierte Verf. den Riechstoff jedoch zur Genüge als Kumarin.

Araceae.

Über die *Inhaltstoffe des Calmus* haben C. Hartwich und M. Winckel² einige Mitteilungen gemacht. Danach enthält im Frühling frisch gegrabener Calmus keinen Gerbstoff, wohl aber einen mit Vanillin-Salzsäure reagierenden Körper, aus welchem im Lauf der Wachstumsperiode in geringer Menge, beim Trocknen der Pflanze in größerer Menge Gerbstoff entsteht. Dieser Körper ist nun nicht gleichmäßig über das ganze Parenchym verteilt, sondern auf bestimmte Zellen beschränkt. Untersucht man Calmuspulver mikroskopisch mit Vanillin-Salzsäure, so treten diese Zellen rot gefärbt hervor.

Araliaceae.

Über *Ginseng, insbesondere koreanischer und mandschurischer Ginseng*; von E. Perrot und Ph. de Vilmorin³. Verff. machten in dem ersten Teil der Abhandlung Angaben von rein historischem Interesse. Im zweiten Teil werden die Charakteristiken der verschiedenen Drogen, die unter dem Namen Ginseng in den Handel

1. Bullet. de L'Institut Botanique de Buitenzorg 1904, XXI, 33.

2. Arch. d. Pharm. 1904, 473.

3. Bull. Sc. pharm. 1904, 129.

kommen, und deren botanische Herkunft geschildert. Beigegebene Zeichnungen der amerikanischen und koreanischen Ginseng lassen klar und deutlich die Verschiedenheiten der Drogen erkennen.

Asclepidiaceae.

Asclepias curassavica L., die als Zierpflanze gezogen wird, ist in Westindien als »falsche Ipecacuanha« bekannt. In Zentralamerika wird sie *Cancerilla* genannt. Nach Dathan soll die Pflanze ein Mittel gegen Phthisis liefern. Chemisch wurde sie von Gram¹ untersucht.

J. Marck² untersuchte den *Milchsaft* von *Asclepias syriaca*. Der Milchsaft hat 1,0278—1,0352 spez. Gew., koaguliert beim Erwärmen und hinterläßt etwa 17 % Trockenrückstand. Darin befinden sich etwa 6 % wasserlöslicher und etwa 11 % in Wasser unlöslicher Substanzen, die sich aber bis auf etwa 1 % in Äther lösen. Von den 10 % kommen ungefähr 1,5 % auf den reinen Kautschuk. Die etwa 8½ % bestehen aus verschiedenen Estern der Essigsäure und Buttersäure. In heißem Alkohol nur wenig löslich, in kaltem fast unlöslich waren zwei Ester der Formeln $C_{30}H_{49} \cdot C_2H_5O_2$ und $C_{28}H_{46} \cdot C_4H_7O_2$, während in Alkohol ziemlich löslich waren Ester von den empirischen Formeln $C_{28}H_{46}O_2$, $C_{29}H_{48}O_2$, $C_{34}H_{40}O_2$ und $C_{20}H_{34}O_2$. Es bedarf aber noch einer näheren Untersuchung zu ihrer Charakterisierung.

Zur Chemie der *Gymnemablätter* und der *Gymnemasäure* lieferten Power und Tutin³ einen Beitrag, indem sie zunächst nachwiesen, daß die Blätter von *Gymnema sylvestre* keine Blausäureabspaltende Verbindung enthalten, wie sie von Greshoff in den Blättern von *G. latifolium* nachgewiesen worden ist. Durch Petroleumäther, Äther und Chloroform wurden den Blättern 4,38 % harziger Substanz entzogen, während Alkohol 17,02 % alkaloidfreier Stoffe extrahierte. Behandelt man das von Alkohol befreite Extrakt mit Wasser, so löst sich ein Teil desselben, während eine harzartige Masse (A) zurückbleibt, von der mehr als ¾ in Petroleumäther löslich ist. Dieser lösliche Teil enthält einen bisher nur im Bienenwachs und den Samen von *Brucea sumatrana* beobachteten kristallinen Kohlenwasserstoff $C_{31}H_{64}$, außerdem Ameisen- und Buttersäure. Versetzt man das Filtrat von A mit Schwefelsäure, so erhält man einen Niederschlag (B), der bei der Extraktion mit Essigäther Gymnemasäure liefert, welcher von allen Inhaltstoffen der Blätter allein die Fähigkeit zukommt, die Geschmacksnerven in der bekannten Weise gegen süße Stoffe abzustumpfen. Die Verf. fanden, daß diese Gymnemasäure kein einheitlicher Körper ist; beim Schmelzen mit Kalihydrat erhielten sie eine Mischung gleicher Moleküle Protokatechusäure und Paraoxy-

1. Arch. f. experim. Pharmacol. u. Patholog. XIX, 389.

prakt. Chem. 1903, 449.

2. Journ. prakt. Chem. 1903, 449.

3. Vortrag, geh. auf der Versammlung der British Pharmac. Conference 1904; d. Pharm. Ztg. 1904, 705.

benzoesäure, die sich auch in dem in Essigäther unlöslichen Teile nachweisen ließ. Das Filtrat von B enthält eine linksdrehende Modifikation von Quercitrol und eine Glykose. Ferner wurde nachgewiesen, daß weder die Gymnemasäure noch das Harz giftig wirkt.

Über Menabea venenata (Baillon). Eine lange Zeit verschollen gewesene, sehr giftige Asclepiadee aus dem Innern von Madagaskar wurde, Dank den unermüdlichen Anregungen Models, wiedergefunden, und sie wird von französischen Gelehrten nunmehr auch chemisch näher untersucht. Model¹ machte über die mit dieser äußerst giftigen Pflanze bisher angestellten Tierversuche, sowie über die anatomische Untersuchung der Pflanze durch Perrot Mitteilung. Die Eingeborenen nennen das Gift dieser Menabea »Ksopo«. Die Pflanze ist auf Madagaskar nur an einigen wenigen Stellen häufig und stellt einen buschigen, bis zu 1 Meter hohen Strauch dar, der überall mit starken Wollhaaren bedeckt ist. Die fingerdicken Wurzeln, die den Eingeborenen zur Giftgewinnung dienen, sind von dunkler rötlicher Farbe und 30—35 cm lang. Sie riechen nach gegerbtem Leder und schmecken stark bitter. Die ganze Pflanze führt reichlich die allen Asclepiadeen eigentümlichen Milchgefäße, die Wurzel außerdem Stärke und Calciumoxalat. Die gegenständigen Blätter sind ganzrandig, lederartig, 1—3 cm lang, 1 bis 1½ cm breit. Die Blütenstände stehen in den Blattwinkeln und tragen sehr kleine gelblichrote Blüten. Die Samen scheinen denen von Strophanthus zu ähneln. Aus den Tierversuchen geht hervor, daß von einem alkoholischen Extrakt der Wurzeln auf 1 kg Körpergewicht die tödliche Gabe war: beim Frosch 0,04 g, beim Kaninchen 0,008 g, beim Hund 0,005 g. Bei geringeren Gaben scheint der Tod durch Einwirkung auf die Nervenzentren, bei größeren Gaben unmittelbar durch Herzstillstand einzutreten.

Berberidaceae.

Beiträge zur Pharmakognosie von Podophyllum peltatum lieferte J. Th. Moran². Nach einer ausführlichen botanischen Beschreibung, die jedoch nichts tatsächlich neues bietet, gab der Autor die Resultate der chemischen Untersuchung der Droge, nämlich des Rhizoms an. Interessant ist hiervon eine Tabelle, betreffend die Einwirkung verschiedener Lösungsmittel auf die Droge: Chloroform löste 4,87, Methylalkohol 4,34, kaltes Wasser 9,12, verd. heiße H₂SO₄ 10,3, 2 %ige Lösung KOH 49,15 %. Die Gesamtanalyse ergab folgendes Resultat: Feuchtigkeitsgehalt 7,9, Asche 2,6, organische Bestandteile 89,5 %. Diese letzteren bestanden aus: Harz 11,29, wachsartige Bestandteile 3,02, organische Säuren 2,15, in NaOH löslich 49,15, Cellulose 19,74, Farbstoff 4,15 %.

1. Ber. d. D. pharm. Ges. 1903, 480.

2. Mercks Report, Aug. 1903, 218—19; d. Pharm. Ztg. 1904, 60.

Betulaceae.

Birkenblätter benutzte Jaenicke¹ als harntreibendes Mittel, besonders aber zur Auflösung von Nierensteinen. Ein gehäufter Teelöffel voll wird mit $\frac{1}{4}$ Liter siedendem Wasser übergossen und 5–10 Minuten lang gekocht. Täglich werden 2 Tassen voll und zwar 6 Monate hindurch gereicht. In einem besonderen Falle gingen die Steine zuerst in Stücken von halber Erbsengröße, sowie auch darüber, und später als scharfer Sand ab.

Bixaceae.

Über das Gummi von *Cochlospermum Gossypium*; von P. Leme-land². Das Gummi enthielt 22,723 % Feuchtigkeit, 4,645 % Asche, 72,632 % organische Bestandteile. Nur 2,039 % sind löslich; das lösliche Produkt hat ein Drehungsvermögen von 77,152°. Der unlösliche Teil, durch längeres Kochen mit 1 %iger Schwefelsäure in Lösung gebracht, wobei bereits Hydrolyse eintritt, ist gleichfalls rechtsdrehend. Oxydierendes Ferment wurde nicht gefunden. Das Gummi besteht aus Pentosanen und Galaktanen. Die Hydrolyse geht nur schwierig und unter Bildung von Zwischenprodukten vor sich. Aus dem Endprodukt konnte Arabinose nicht isoliert werden, wohl aber eine Hexose, welche wahrscheinlich mit d-Galaktose identisch ist. Die Pentosen konnten nur durch Überführung in Furfurol nachgewiesen und bestimmt werden. Es ergeben sich bei der Hydrolyse von 100 g Gummi 25,636 g Pentosen und 34,995 g d-Galaktose.

Burseraceae.

Über den *Mastix* berichteten A. Tschirch und L. Reutter³. Über die chemische Zusammensetzung des Mastix war bisher wenig bekannt. Der untersuchte Mastix war beste Handelsware aus Chios, unlöslich in Wasser, teilweise löslich in Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Methyl- und Äthylalkohol (zu $\frac{2}{3}$), fast ganz löslich in Petroläther, Aceton, Amylalkohol, völlig löslich in Essigäther, Chloroform, Äther, Xylol, Benzol, Toluol, 80 %iger Chloralhydratlösung. Die Lösungen reagierten sauer. Säurezahl (direkt) im Mittel 59,24, indirekt im Mittel 58,9. Verseifungszahl (kalt) im Mittel 81,8, heiß im Mittel 83,0. Durch Ausschütteln mit 1 %iger Ammoniumkarbonatlösung und Abscheidung mit Salzsäure wurden 3,9 % weiße, amorphe, nicht kristallisierende Säure erhalten. Diese Säure ergab in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Bleiacetatlösung eine Fällung, die nach der Reinigung ein weißes, nicht kristallisierendes, in den üblichen Lösungsmitteln lösliches Pulver darstellte, das den Namen *α -Masticinsäure* erhielt; dieselbe ist einbasisch; schmilzt bei

1. Centralbl. f. inn. Med. 1904, No. 13.

2. Journ. de Pharm. et de Chim. 1904, 253; d. Biochem. Centralbl. 1904.

3. Arch. d. Pharm. 1904, 104.

90—91° und ist optisch inaktiv. Säurezahl (direkt) im Mittel 141,07, indirekt im Mittel 140,39. Die Elementaranalyse ergab für die Formel $C_{23}H_{36}O_4$ stimmende Werte. Aus dem Filtrat vom Bleiacetatniederschlag wurde eine zweite einbasische, *β-Masticinsäure* genannte Säure erhalten, die nicht kristallisiert, bei 89,5—90,5° schmilzt, optisch inaktiv ist und sich in den üblichen Lösungsmitteln löst. Säurezahl (direkt) im Mittel 131,2, indirekt im Mittel 132,6. Durch Ausschütteln mit 1 %iger Natriumkarbonatlösung wurden 38 % einer Rohsäure erhalten, aus der durch Behandlung mit alkoholischer Bleiacetatlösung 3 verschiedene Säuren abgeschieden wurden. Der Bleiacetatniederschlag ergab nach dem Reinigen eine Säure, die aus Alkohol in langen farblosen Nadeln kristallisierte und den Namen *Masticolsäure* bekam; sie ist einbasisch, schmilzt bei 201°, löst sich leicht in Petroläther, Äther, Aceton, Essigäther, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, Terpentinöl und 80 %iger Chloralhydratlösung, schwerer in Äthylalkohol, Amylalkohol, Methylalkohol, nicht in Wasser. Die Elementaranalyse ergab für die Formel $C_{28}H_{36}O_4$ stimmende Werte. In der alkoholischen Lösung blieb eine amorphe, nicht kristallisierende einbasische Säure, *α-Masticonsäure*, zurück, die nach dem Reinigen bei 96—96,5° schmolz und dieselbe Löslichkeit wie die Masticolsäure zeigte. Säurezahl (direkt) im Mittel 107,55, indirekt 106,05. Die Elementaranalyse ergab für die Formel $C_{33}H_{48}O_4$ stimmende Werte. Aus dem Filtrat vom Bleiacetatniederschlag wurde eine bei 91—92° schmelzende, einbasische, optisch inaktive Säure, *β-Masticonsäure*, von derselben Löslichkeit wie die vorige erhalten. Säurezahl (direkt) im Mittel 103,2, indirekt im Mittel 103,1. Die Elementaranalyse ergab ebenfalls stimmende Werte. Hellgelbes, kampherartig riechendes ätherisches Öl wurde zu 2 % erhalten. Ein Bitterstoff war nicht in reiner Form zu isolieren. Aus dem zuletzt verbleibenden alkaliunlöslichen Harzkörper ließen sich 2 Resene darstellen: *α-Masticoresen* alkohollöslich, weiß, amorph, nicht kristallisierend, löslich in allen üblichen Lösungsmitteln, optisch inaktiv, und bei 74—75° schmelzend. Die Elementaranalyse ergab die Formel $C_{35}H_{55}O_4$. *β-Masticoresen* war nicht in analysenreiner Form zu erhalten, es blieb stets klebrig, war unlöslich in Äthyl- und Methylalkohol, löslich in allen anderen Harzlösungsmitteln.

Über das Caricari-Elemi. Ein aus Brasilien stammendes Harz »Caricari« wurde von A. Tschirch und L. Reutter¹ untersucht. Es zeigte sich völlig löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Toluol, fast völlig löslich in Essigäther, Benzol, Aceton und 80 %iger Chloralhydratlösung, nur teilweise löslich in Petroläther, Methyl- und Äthylalkohol. Säurezahl betrug (direkt) im Mittel 27,0, (indirekt) im Mittel 27,5, Verseifungszahl (kalt) im Mittel 57,5, (heiß) im Mittel 61,3. Die ätherische Lösung gab an 1 %ige Ammoniumkarbonatlösung 5 % *Isocarieleminsäure* ab. Die Säure schmilzt bei 75—76° und löst sich in allen Harzlösungs-

1. Arch. d. Pharm. 1904, 117.

mitteln. Säurezahl (direkt und indirekt) im Mittel 89,6. Die Elementaranalyse ergab für die Formel $C_{36}H_{56}O_4$ stimmende Werte. Mittels 1 %iger Natriumkarbonatlösung wurden 2 Säuren, *Cari-demin-* und *Carielemisäure*, erhalten. Die Carielemisäure kristallisiert aus Ätheralkohol, schmilzt bei 215° , löst sich in allen Harzlösungsmitteln und ist optisch inaktiv. Die Elementaranalyse ergab für die Formel $C_{38}H_{56}O_4$ stimmende Werte. Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode ergab im Mittel den Wert von 575, während $C_{38}H_{56}O_4 = 576$ ist. Die Carielemisäure (20 %) blieb in Ätheralkohol gelöst und wurde durch salzsäurehaltiges Wasser gefällt. Die Säure schmilzt bei 120° und ist optisch inaktiv. Die Elementaranalyse ergab für die Formel $C_{37}H_{56}O_4$ stimmende Werte. Das hellgelbe ätherische Öl (3 %) riecht nach Terpentin, Dill und Zitrone. Der Bitterstoff war nicht in reiner Form zu erhalten. Aus dem Destillationsrückstand wurden 3 % Amyrin ($C_{30}H_{50}O$) gewonnen. Das Resen (40 %) ist farblos, schmilzt bei $75-76^\circ$, ist optisch inaktiv und löst sich leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol u. s. w. Es erhielt den Namen *Carideresen*. Die Elementaranalyse ergab für die Formel $C_{34}H_{46}O_2$ stimmende Werte. Bei dem Caricariharze, das als ein Elemi anzusprechen ist, fällt der geringe Gehalt an Amyrin und der hohe Resengehalt auf.

Über das Colophonia-Elemi. Das Harz von *Colophonia Mauritiana* hat eine gelblich weiße Farbe, harte Konsistenz und an Fenchel, Dill und Zitrone erinnernden Geruch. Es ist von rein weißen Teilen durchsetzt, die unterm Mikroskop als ein Haufwerk kleiner Kristallnadeln erscheinen. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich leicht in Äther, warmem Alkohol, Essigäther, Aceton, Chloroform, Toluol, nur teilweise in Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Methylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff. Die Säurezahlen des Harzes betragen 35,0 direkt und 36,4 indirekt, die Verseifungszahlen 61,6 kalt, 64,4 heiß. Von Tschirch und Saal¹ wurden durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Ammoniumkarbonatlösung 10 % α -*Isocolemisäure* erhalten, die nicht kristallisiert zu erhalten war, bei $120-122^\circ$ C. schmilzt, optisch inaktiv ist und die Zusammensetzung: $C_{37}H_{58}O_4$ hat. Durch Ausschütteln mit Natriumkarbonatlösung wurden 2 % *Colemisäure*: $C_{30}H_{56}O_4$ erhalten, die aus einem Gemisch von Methyl- und Äthylalkohol kristallisiert, bei 215° schmilzt und optisch inaktiv ist. Die nach monatelangem Stehen keine Ausscheidung mehr gebende Mutterlauge wurde in salzsäurehaltiges Wasser eingegossen und lieferte so 8 % β -*Isocolemisäure*: $C_{37}H_{56}O_4$. Die Säure ist rein weiß, optisch inaktiv und schmilzt bei 120° . Das aus dem Colophonia-Elemi isolierte Amyrin, das *Colamyrin*: $C_{30}H_{50}O$, vom Schp. 170° , ließ sich zerlegen in α -*Colamyrin*, Schp. 181° , und β -*Colamyrin*, Schp. 192° . Die Menge des Colamyrins betrug 25–30 %. Bei der Destillation des Harzes mit Wasserdampf wurden 3 % farbloses, angenehm riechendes

1. Arch. d. Pharm. 1904, 348.

ätherisches Öl vom Schp. 170—175° erhalten. Aus den Destillationsrückständen schied sich eine geringe Menge Bitterstoff aus, daneben ganz geringe Mengen eines weißen kristallinischen Körpers vom Schp. 136°, den Tschirch für *Bryoidin* hielt. Als Rückstand nach der bisherigen Behandlung des Colophonia-Elemi blieb eine hellbraune terpentinartige Masse zurück, die nach Lösung in Alkohol und Eingießen in salzsäurehaltiges Wasser 30—35 % *Coleleresen*: $(C_{15}H_{24}O)_n$ ergab. Das Resen bildet ein weißes, bei 75—77° schmelzendes Pulver, das nicht zur Kristallisation zu bringen war und sich leicht löst in Äther, Alkohol, Essigäther, Aceton, Chloroform, Benzol, Petroläther und Toluol.

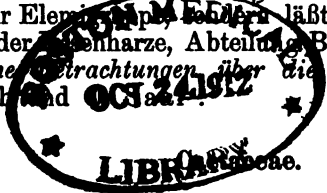
Über Tacamahaca-Elemi. Tschirch unterscheidet die Handelsorten von Tacamahaca nach ihrem Verhalten gegen Alkohol. Eine kleine Menge des abgeschabten Harzes, auf dem Deckglas mit kaltem Alkohol behandelt, läßt die amorphen Bestandteile in Lösung gehen, während etwa vorhandene Kristalle wegen ihrer Schwerlöslichkeit zurückbleiben. Die kristallinischen Tacamahacasorten sind dunkel, oft schwarz gefärbt, in ihnen befinden sich helle Lagen kristallinischer Natur. Der Geruch ist schwach elemiartig. Aus den meisten der kristallinischen Harze ließ sich Amyrin isolieren. Die Ursprungsländer derselben sind: Ostafrika, Bourbon, Philippinen, Mittel- und Südamerika; Stammpflanzen: *Myrodendron amplexicaule*, *Bursera gummifera*, *Calophyllum Tacamahaca*, *Elaphrium tomentosum*. Die amorphen Tacamahacasorten sind heller gefärbt, gleichen im Aussehen teils dem Olibanum, teils der Myrrhe und haben schwach aromatischen Geruch. Tschirch und Saal¹ untersuchten ein von den Philippinen stammendes Tacamahaca-Elemi von harter Konsistenz und schwach aromatischem, an Dill, Fenchel und Zitrone erinnernden Geruch, löslich in Äther, Alkohol, Essigäther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, teilweise löslich in kaltem Alkohol, Petroläther, Ligroin, Methylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff. Die Säurezahl war 35,0 direkt, 36,1 indirekt, die Verseifungszahl 64,9 kalt, 65,5 heiß. Durch Ausschütteln der ätherischen Harzlösung wurden 5 % α -*Isotacelemisäure* erhalten. Die Säure war nicht zum Kristallisieren zu bringen; sie schmilzt bei 120—121° C. und ist optisch inaktiv. Die Elementaranalyse ergab für die Formel $C_{37}H_{56}O_4$ stimmende Werte. Die Säure hat die Säurezahl 101,3 direkt, 102,1 indirekt, die Verseifungszahl 191,5 kalt, 201,3 heiß und bildet ein Dikaliumsalz: $C_{37}H_{54}K_2O_4$. Durch Ausschütteln mit 1 % iger Natriumkarbonatlösung wurden 2 % *Tacelemisäure* erhalten. Die Säure kristallisiert in derben Prismen, löst sich in Äther, heißem Alkohol, Essigäther, Methylalkohol, Amylalkohol, Aceton, Toluol, weniger in kaltem Alkohol, garnicht in Wasser; sie schmilzt bei 215° und ist optisch inaktiv. Die Elementaranalyse ergab für die oben erwähnte Formel $C_{37}H_{56}O_4$ stimmende Werte. Die Säurezahl ist 95,76 direkt, 96,88 indirekt, die Verseifungszahl 183,12 kalt, 193,76 heiß. Die Säure bildet ein

1. Arch. d. Pharm. 1904, 352.

Dikaliumsalz: $C_{37}H_{54}K_2O_4$. Die mit Alkohol verdünnte Mutterlauge lieferte beim Eingießen in salzsäurehaltiges Wasser 3% β -*Isotacelensäure*, die ein reinweißes, geruchloses, amorphes Pulver bildet, sich in Alkohol, Äther, Essigäther, Chloroform, Aceton, Toluol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff leicht löst, bei 120° schmilzt und optisch inaktiv ist. Die Elementaranalyse ergab ebenfalls für $C_{37}H_{56}O_4$ stimmende Werte. Das Amyrin, *Tacamyrin*: $C_{80}H_{50}O$, wurde in der Menge von 30—35% gewonnen; es bildet seiden-glänzende, später porzellanartige Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 170°. Durch Überführung in die Benzoate ließ sich das *Tacamyrin* spalten in α -Amyrin vom Schp. 181° und in β -Amyrin, das bei 192° schmilzt. Das Amyrin war völlig indifferent gegen Kalilauge, schmelzendes Kali, metallisches Natrium, ergab aber durch Oxydation mittels Permanganat *Amyrinsäure*: $C_{29}H_{47}COOH$ mit dem Schp. 126—127°, der Säurezahl 12,60 direkt und indirekt, der Verseifungszahl 12,60 kalt, 12,68 heiß. Bei der Dampfdestillation lieferte das Harz 2% hellgelbes ätherisches Öl von eigenartigem aromatischen, an Borneol erinnerndem Geruch. Die Hauptmenge desselben destilliert bei 170—175°. Ein Bitterstoff, dessen Vorhandensein durch den Geschmack angezeigt wurde, ließ sich nicht isolieren. Aus der Mutterlauge von der Amyringewinnung wurden 30—35% *Taceleresen* erhalten. Es war nicht zum Kristallisieren zu bringen, schmolz bei 75° und löste sich in den gewöhnlichen Harzlösungsmitteln. Die Elementaranalyse ergab für die Formel $(C_{15}H_{24}O)_n$ stimmende Werte.

Über das echte Tacamahac des Handels. Eine Tacamahac-Sorte unbekannter Herkunft, die den zweiten Typus der Tacamahacharze repräsentiert, also bei der mikroskopischen Betrachtung nach der Behandlung mit Alkohol keine kristallinen Bestandteile aufweist, wurde ebenfalls von Tschirch und Saal¹ genauer studiert. Das Harz bildet haselnußgroße gelbe bis gelbbraunliche, klare, durchsichtige, beim Kauen erweichende Stücke. Nach dem Reinigen mittels Äther ergibt es ein rein gelbes, bei 85 bis 87° C. schmelzendes Harz, das völlig unlöslich in Wasser ist, löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol, Toluol, Petroläther, Methylalkohol, Aceton und Schwefelkohlenstoff. Die Säurezahl ist 8,4 dir., 92 ind., die Verseifungszahl 36,4 heiß und kalt. Durch Behandlung der ätherischen Harzlösung mit 1%ig. Ammoniumkarbonatlösung wurde $\frac{1}{2}$ % *Tacamahinsäure*: $C_{43}H_{72}O_2$ erhalten. Die Säure war rein weiß, jedoch nicht zur Kristallisation zu bringen; sie ist löslich in den gewöhnlichen Harzlösungsmitteln, schmilzt bei 95° und ist optisch inaktiv. Die Säure bildet ein Monokaliumsalz: $C_{43}H_{71}KO_2$. Bei der Behandlung der *tacamahinsäure*freien Lösung mit 1%ig. Natriumkarbonatlösung ergab sich $\frac{1}{2}$ % *Tacamaholsäure*, $C_{15}H_{25}O_2$, die in ihren Eigenschaften große Ähnlichkeit mit der ersten Säure zeigte. Der Schmelzpunkt ist 104 bis 106°. Nach Entfernung der beiden Harzsäuren, sowie von 3% ätherischem Öl und $\frac{1}{2}$ %

Bitterstoff hinterblieben 80 % eines Resens, des *Tacoresen*. Dieses ist völlig unangreifbar für Alkalien, leicht löslich in den Harzlösungsmitteln, in reinem Zustand weiß und geruchlos, aber amorph. Durch verdünnten Alkohol vom spez. Gew. 0,892 läßt sich das Resen in ein α -*Tacoresen*, das in dem Alkohol unlöslich ist und bei 93 bis 95° schmilzt, und in β -*Tacoresen* zerlegen, das bei 82° schmilzt. Die Elementaranalyse ergab für das α -*Tacoresen* die Formel $C_{11}H_{13}O$, für das β -*Tacoresen* die Formel $C_{15}H_{15}O$. Der Rückstand bei der Lösung des Rohharzes in Äther erwies sich als ein Gummi. In reinem Zustand bildet es ein weißes, geruch- und geschmackloses Pulver, das sich in Wasser leicht löst und auf dem Platinblech weiße, stark alkalisch reagierende, calciumhaltige Asche hinterläßt und in seinem Verhalten dem arabischen Gummi ähnelt. Die Kalkbestimmung ergab 4,01 % CaO . Die aus dem Gummi abgeschiedene Säure bildet ein weißes aschefreies, geschmack- und geruchloses Pulver, das in Wasser gallertartig aufquillt und sich erst auf Zusatz von Alkalien löst. Die Elementaranalyse der Säure ergab für die Formel $C_6H_{10}O_5$ stimmende Werte. Das untersuchte echte *Tacamahac* des Handels ist also durch hohen Resengehalt und das Vorhandensein von Gummi gekennzeichnet. Es gehört demnach nicht zur *Elemigruppe*, sondern läßt sich zunächst in die *Boswelliagr* der *Elemiharze*, Abteilung *Burseraceenharze* einreihen.

Allgemeine Betrachtungen über die Harze der *Elemigr*;
von Tschirch und 

LIBRARY

Opuntia-Früchte; von M. Mansfeld². Die Untersuchung von *Opuntia-Früchten* ergab: Wasser 69,93 %, Mineralstoffe 1,49 %, Fett 0,56 %, freie Säure (Apfelsäure) 0,28 %, Zucker 1,76 %. Der Rest bestand aus Holzfaser und einem Schleimstoff, der nach Hanausek dem Tragant ähnlich sein soll.

Caesalpinaceae.

Die Beurteilung des Kopaivabalsams nach der Art seines Herkommens bzw. nach seiner Stammpflanze läßt sich nach Untersuchungen von Dohme und Engelhardt³ nicht durchführen, da die Produkte jeder einzelnen Kopaivaart je nach den Bedingungen, unter denen sie gesammelt wurden, vielfach sehr verschieden ausfallen. Das einzige Kriterium, das Verf. empfehlen, ist das mittlere spezifische Gewicht und die Abwesenheit von Verfälschungen, wie Harz, Paraffin, fetten Ölen oder Gurjunbalsam. Zur Entdeckung dieser Verfälschungen schlagen die Verf. folgende Methoden vor: 1. Nachweis von Gurjunbalsam. a. Durch Zugabe von 1–2 ccm einer Lösung von 1 g reiner Schwefelsäure in 25 g reiner Essig-

1. Arch. d. Pharm. 1904, 366.

2. Ztschr. d. Allg. österr. A.-V.

1904, 1174.

3. Pharm. Rev. 1904, 22, 376; d. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 340.

säure zu 2—4 Tropfen der Probe wird, falls ein reiner Balsam vorliegt, eine gelbe oder blaßbraune Farbe erzielt. Bei Verunreinigungen mit Gurjunbalsam wird die Lösung rosa gefärbt. Diese Methode ist bei 15 und mehr Prozent der Verfälschung anwendbar.

b. Durch Schütteln mit Wasser, Versetzen der filtrierten Flüssigkeit mit gleichem Volumen Salzsäure (1,12) entsteht schon bei schwächeren Verunreinigungen als 10 % in 15 Minuten eine Rosafärbung.

c. Beim vorsichtigen Zugießen von Balsam zu einer gut durchgemischten Lösung von 4 Tropfen reiner Salpetersäure in 1 ccm Eisessig entsteht in einigen Minuten zwischen dem Balsam und dem Säuregemisch eine rote Zone. Diese Methode ist schon bei sehr niedrigem Prozentgehalte des Verfälschungsmittels anwendbar.

d. Durch Kochen von 1 Vol. Balsam, 1 Vol. Alkohol und 1 g Stannochlorid entsteht bei Anwesenheit von 10 oder mehr Prozent Gurjunbalsam intensive rote Färbung, die in 30 Minuten in eine violettblaue umschlägt.

e. 1 T. Balsam wird mit 5 T. Wasser (50° C.) geschüttelt. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade bilden sich zwei klare Schichten. Die Gegenwart von weniger als 10 % Gurjunbalsam verursacht eine Emulsion. Die Verf. machen darauf aufmerksam, daß das flüchtige Öl im afrikanischen Balsam von dem der anderen verschieden ist, es kann dieselben Reaktionen wie Gurjunbalsam zeigen.

2. Nachweis von Paraffin. Wird 1 Vol. Balsam mit 3 Vol. Alkohol zum Sieden erwärmt und dann stehen gelassen, so scheiden sich in der sonst klaren Flüssigkeit bei Anwesenheit von Paraffin ölige Tropfen ab.

3. Nachweis von fetten Ölen. Durch Kochen von 20 Tropfen Balsam mit 1 ccm einer 20 %igen alkoholischen Natronlauge wird bei Gegenwart von fetten Ölen beim Abkühlen und Zugabe des doppelten Volumens Äther eine Gallerte abgeschieden.

4. Nachweis von Terpentin: Beim Erhitzen verrät sich Terpentin durch seinen Geruch.

5. Harzbestimmung: Diese kann a. entweder nach e. beim Gurjunbalsam erfolgen, wobei die Anwesenheit von Harz durch Trübung der Wasserschicht angezeigt wird, oder b. nach der Vorschrift des Deutschen Arzneibuches durch Schütteln mit Ammoniak. Die mit Gurjun oder Harz verfälschten Balsame geben in Petroläther gelöst eine trübe Lösung, die bald einen flockigen Niederschlag abscheidet. Nach anderen Angaben sollen auch die reinen, schweren Balsame dasselbe Verhalten zeigen. In Schwefelkohlenstoff gelöst geben die mit Gurjun verfälschten Balsame nach längerem Stehen einen reichlichen Niederschlag.

Über Surinam-Kopaivabalsam; von L. van Itallie und C. H. Nieuwland¹. Pool² teilte seiner Zeit mit, daß der Balsam von *Copaifera guianensis* in Surinam ausschließlich als Volksmittel Verwendung finde, da seinem medizinischen Gebrauche die dünne Konsistenz entgegenstehe; ferner, daß alle Sorten Kopaivabalsam ursprünglich dünnflüssig seien, daß sie ihre Dickflüssigkeit durch Verharzung, auch durch künstliche Behandlung, Zusatz von Kolo-

1. Pharm. Weekbl. 1904, No. 40.

2. Dies. Bericht 1897, 74.

phonium u. a. erhielten. Pool fand, daß frisch abgezapfter Balsam 78 % flüchtiges Öl enthielt; die Säurezahl war 34, die Jodzahl 94, gemischte Ester waren nicht vorhanden. Das durch Destillation erhaltene flüchtige Öl war farblos, hatte bei 15° ein spez. Gew. von 0,91 und siedete zwischen 250 und 260°. Das zurückgebliebene Harz lieferte nach dem Umkrystallisieren einen krystallinischen Körper, Kopaivasäure, mit dem Schmelzpunkt 130°. Verff. stellten sich die Aufgabe einer Vergleichung von Surinam-Kopaivabalsam mit dem gewöhnlich im Handel vorkommenden Balsamum Copaivae; sie benutzten zu diesem Zweck kleine von Pool gesandte Mengen, als auch besonders eine von der Firma Brokades & Stheeman zu Meppel ihnen überlassene, direkt aus Surinam bezogene Quantität Balsam, für dessen Echtheit jene einstand. Die Untersuchung erstreckte sich vorläufig auf das flüchtige Öl und die darin gelösten Substanzen. Die verschiedenen Sorten Surinam-Kopaivabalsam hatten folgende Eigenschaften:

Sorte	Klar	Farbe	Fluorescenz	Konsistenz	Spezif. Gewicht	Säurezahl	Versäuerungszahl	Esterzahl	Gehalt an flüchtigem Öl
A.	vollständig	sehr hellgelb	keine	dünnflüssig	0,9066	15,7	26,1	10,4	69,1 %
B.		gelbbraun	schwach	dickflüssig	0,9599	59,19	77,4	18,21	42,3 „
C.		hellgelb	„	dünnflüssig	0,9096	14,65	25,2	10,55	71,6 „
D.		gelbbraun	„	dickflüssig	—	—	—	—	—
E.		„	„	„	0,9611	59,0	75,8	16,8	41,0 „
F.		gelbbraun m. grünlichem Schein	„	„	0,9600	33,8	45,4	10,6	52,3 „
G.		hellgelb	keine	dünnflüssig	0,9535	53,5	63,2	9,7	61,7 „

Die verschiedenen Sorten gehören offenbar zwei Klassen an, den dickflüssigen und dünnflüssigen. Geschmack und Geruch stimmten ziemlich mit denen von Maracaibo- und Parabalsam überein. Die Löslichkeit des Surinam-Balsams in verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber Maracaibo- und Parabalsam verhielt sich folgendermaßen:

Lösungsmittel	Surinam-Balsam	Maracaibo-Balsam	Para-Balsam
Absoluter Alkohol	nicht im 5fachen Volumen	—	—
Spiritus 90 %	weder im gleichen, noch im 20fachen Volumen	fast ganz lösl.	fast ganz lösl.
Chloroform	vollständig löslich	ganz löslich	ganz löslich
Petroleumäther	in allen Verhältnissen lösl.	„ „	fast ganz lösl.
Äther	„ „	„ „	ganz löslich
Schwefelkohlenstoff	„ schwach trübe Lösung	„ „	fast ganz lösl.

Beim Schütteln mit $\frac{1}{3}$ Volum 10%igen Ammoniaks bildet Surinam-Balsam eine Emulsion, aus der sich beim ruhigen Stehen nach einiger Zeit Öltropfen abscheiden. Beim Schütteln von

Surinam-Balsam mit Chloralhydratlösung scheidet sich an der Oberfläche flüchtiges Öl ab, ohne daß die Harzchlorallösung eine besondere Farbe annimmt, wie dies bei Gurjunbalsam angegeben wird. Eine sehr bemerkenswerte Reaktion für Surinam-Balsam ist folgende: Wenn man zu einer Mischung von 1 Tropfen Balsam und 1 ccm Essigsäureanhydrid einen kleinen Tropfen Schwefelsäure gibt, so färbt sich die Anhydridlösung schön blau. Maracaibo-Balsam veranlaßt die Blaufärbung nicht. Die weitere Untersuchung des flüchtigen Öls ergab die Anwesenheit von Sesquiterpenalkohol mit der Formel $C_{15}H_{26}OH$. Es sind farb- und geruchlose Kristalle, sie haben einen Schmelzpunkt von $113,5-115^{\circ}$, verbrennen auf Platinblech ohne Rückstand und beginnen bei 80° zu sublimieren unter Gelbfärbung. Weiter fand sich ein Gemisch von wahrscheinlich zwei Sesquiterpenen, eins rechts-, eins linksdrehend, und eine geringe Menge Cadinen. Die Untersuchung soll fortgesetzt werden.

Capparidaceae.

Über das Kappern-Rutin. Zur Darstellung dieses Rhamnosids benutzte D. H. Brauns¹ die im Handel befindlichen, in Essig eingelegten Kappern, die eine Ausbeute von 0,32 % Roh-Kappern-Rutin lieferten. Sonderbarerweise konnte aus getrockneten, bereits geöffneten Knospen von *Capparis spinosa* überhaupt kein Kappern-Rutin isoliert werden. Die Darstellung geschah wie beim Sophorin durch Auskochen mit Wasser und wiederholtes Umkristallisieren aus heißem Wasser. Die Eigenschaften des Kappern-Rutin stimmen im allgemeinen mit denen des Sophorin und des Rutin von *Ruta graveolens* überein, nur nimmt das Kappern-Rutin am Lichte schneller und intensiver eine grünliche Färbung an und zeigt einen etwas anderen Schmelzpunkt. Als Spaltungsprodukte treten wie beim Sophorin und Rutin das Quercetin, die Rhamnose und Glykose auf.

Caprifoliaceae.

Über das Vorkommen von Tyrosin in den Beeren des Flieders (Sambucus nigra L.); von J. Sack und B. Tollens². Zerquetschte frische Beeren wurden mit Wasser gekocht, mit Bleiessig von Farbstoff und Säure befreit, mit Schwefelwasserstoff entbleit und eingedampft. Beim Erkalten schieden sich Kristalle ab, die sich als Tyrosin erwiesen.

Caryophyllaceae.

Untersuchungen über die Giftigkeit der Kornrade; von O. Hagemann³. Die vielfach in der Literatur vorkommenden Angaben

1. Arch. d. Pharm. 1904, 556.

2. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 4115.

3. Landw. Jahrb. 1903, 929; d. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 68.

über die Giftigkeit der Kornrade widersprechen sich oft vollständig. Verf. weist darauf hin, daß tatsächlich in der Kornrade eine glykosidartige Saponinsubstanz, das *Agrostemma-Sapotoxin*, vorkommt, mittelst dessen man Tiere vergiften kann. Die Praktiker fanden daher gelegentliche Vergiftungserscheinungen bezw. den Tod ihrer Tiere dann erklärt, wenn im Futter oder in den Eingeweiden der Tiere Kornradesamen gefunden wurden. Es ist aber hierbei die Mitwirkung einer anderen Schädlichkeit und eine besonders eigentümliche Beschaffenheit der Kornrade selbst, wie sie durch Bakterieneinwirkung erzeugt werden kann, nicht berücksichtigt worden. Um die Giftigkeit des *Agrostemma-Sapotoxins*, des Githagins, zu erhärten, stellte Verf. jenes zunächst rein dar und zeigte dessen Giftigkeit durch Verfüttern an junge Hähne. Versuche an anderen Tieren ergaben, daß an Mastschweine, noch wachsende Schweine, trächtige Sauen Futtermischungen verabfolgt werden können, die bis zu 60 % reiner Kornrade enthalten, ohne daß irgend eine Gesundheitsschädigung der Tiere nachzuweisen ist. Wie Versuche ergaben, ist es ferner durchaus nicht erwiesen, ob das Verkälben der Kühe durch die Kornrade verursacht worden ist. Mit Malzkeimen, sowie mit frischen Trebern gärende Kornrademischungen erwiesen sich bei Rindern als unschädlich. An kranke und an krank gemachte Kühe und Schweine verfütterte Kornrade zeigte keine Giftwirkung. Ein schädlicher Einfluß der Kornrade ist in bezug auf die Milch von einer Kuh und einer säugenden Sau festgestellt worden. Es ruft also die Verfütterung von kornradehaltigem Futter, wie es in normalen Betrieben der Müllerei gewonnen wird, bei unseren Haustieren keine Vergiftung hervor. Milchkühe können nach reichlicher Kornradefütterung Milch mit einem minderwertigen Fette geben.

Herniarin gewann Grein¹ aus *Herniaria glabra*, indem er gleiche Teile frisch gefälltes Bleihydroxyd, das zur dicken Paste abgesaugt war, und Krautpulver gut durchknetete und mit verdünntem Weingeist perkolierte. Das erhaltene Perkolat besaß dunkelbraune Farbe und schwach bitteren Geschmack. Beim Schütteln schäumte es stark auf. Nach dem Abdestillieren des Weingeistes schied sich aus der wässrigen Flüssigkeit das *Herniarin* als ein schmutzig gelber Bodensatz ab. Dieser wurde abgenutscht, mit wenig Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Zu seiner Reinigung wurde es in absolutem Alkohol gelöst, mit Kohle einige Tage digeriert und aus dem Filtrat mit Äther gefällt. Um ein völlig weißes Präparat zu erhalten, ist ein dreimaliges Umkristallisieren aus absolutem Alkohol nötig. *Herniarin* löst sich in absolutem Alkohol leicht, dagegen nicht in Äther. Sein Schmelzpunkt liegt bei 228—231°. Werden die Kristalle mit einigen Tropfen Schwefelsäure verrieben, so färben sie sich gelb, die Färbung geht allmählich in Rosa und nach einigen Stunden in Dunkelrot über. Beim Kochen mit Wasser spaltet sich das *Herniarin* in

1. Pharm. Ztg. 1904, 258.

Glykose und einen Körper, den Verf. als Herniariasäure ansieht. Letztere hält er für den wirksamen Stoff der *Herniaria glabra* gegen Nierensteine, wie auch bei Nierenentzündung als harntreibendes Mittel. Verf. fand 0,09, 0,13 und 0,18 % reines Herniarin im Krautpulver.

Chenopodiaceae.

Über die Bestimmung der Nukleïnbasen im Saft von Beta vulgaris; von Harry W. Bresler¹. Durch die hydrolytische Zersetzung von Diproteiden entstehen neben Eiweiß, Kohlehydraten und Phosphorsäure auch stickstoffhaltige Verbindungen, welche hinsichtlich ihrer chemischen Struktur nicht nur eine nahe Verwandtschaft unter einander selbst, sondern auch mit der Harnsäure zeigen. Diese Körper, von Kossel und Krüger mit dem Namen Alloxurkörper zusammengefaßt, werden auch Xanthin-, Purin- und Nukleïnbasen genannt. Diese Basen werden in verschiedenen keimenden Samen, in der Hefe, in dem Zuckerrohr und der Zuckerrübe nachgewiesen. Verf. bestimmte dieselben im Saft der letzteren auf folgendem Wege: Frischer Rübenbrei wurde ausgepreßt, der Preßsaft mit Bleizucker versetzt und Bleiessig zugegeben, solange noch ein Niederschlag ausfiel. Im Filtrat wurde das überschüssige Blei mit Natriumsulfat entfernt, das Filtrat von PbSO_4 zum Sieden erhitzt und aus der kochenden Lösung durch unmittelbar auf einander folgenden Zusatz von Natriumbisulfit und Kupfersulfat die Xanthinbasen als Kupferoxydulverbindungen ausgefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat vom Schwefelkupfer mit Ammoniak versetzt und mit 3 %iger Silbernitratlösung ausgefällt. Der Silberniederschlag wurde mit Salzsäure zersetzt, die freigewordenen Basen mit Salzsäure gelöst, die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und der Rest der Salzsäure durch öfteren Zusatz von Alkohol vertrieben. Der Abdampfrückstand wurde mit Wasser von 40° digeriert, wobei sich die salzsauren Salze des Heteroxanthins, Xanthins und Guanins zersetzen, während Hypoxanthin, Adenin und Carnin in Lösung gehen. Nach 12stündigem Stehen bei 0° wurde filtriert, mit kaltem Wasser salzsäurefrei gewaschen, mit Ätheralkohol ausgedeckt und das Filtrat nochmals in der gleichen Weise behandelt. Der Rückstand wurde in der 15fachen Menge 3,3 %iger warmer Natronlauge gelöst; der beim Erkalten ausgefallene Niederschlag wies sich als das Natriumsalz des Heteroxanthins aus. Das Filtrat wurde mit Salpetersäure angesäuert, mit Silbernitrat versetzt und der entstandene Silberniederschlag durch Zusatz von heißer konzentrierter Salpetersäure in Lösung gebracht; beim Erkalten schied sich das Silbersalz des Guanins aus. Das Filtrat vom Guaninniederschlag gab mit Ammoniak beinahe neutralisiert, eine Ausscheidung von Xanthinsilbernitrat. Die von den drei Basen abfiltrierte salzsaure Lösung gab beim Übersättigen mit Ammoniak

1. Ztschr. f. physiol. Chem. 1904, 535.

einen Niederschlag, welcher aus Guanin bestand; die ausgeführte Trennung ist also nicht einheitlich quantitativ. Das durch Erwärmen von Ammoniak befreite Filtrat schied auf Zusatz von Natriumpikratlösung in der Kälte Adeninpikrat aus. Das Filtrat vom Adenniederschlag wurde mit Schwefelsäure angesäuert, die Pikrinsäure mit Benzol ausgeschüttelt, die Schwefelsäure mit Baryt, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure entfernt, Filtrat und Waschwasser eingedampft, mit Essigsäure angesäuert und in der Kälte mit essigsaurem Kupfer gefällt. Das Kupfersalz wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt; beim Eindampfen der kupferfreien Lösung schied sich amorphes Hypoxanthin aus. Paraxanthin, welches sich ebenfalls in der Kupferfällung vorfinden müßte, war nicht vorhanden. Die kupferhaltige Mutterlauge wurde mit Ammoniak übersättigt und mit 3%iger Silbernitratlösung versetzt, wobei das Silbersalz des Carnins sich ausschied. Der Saft der Zuckerrübe, dessen Stickstoffgehalt 0,2345 % N betrug, enthielt im Liter:

0.0068 g N als	Heteroxanthinstickstoff	=	0,020 g	Heteroxanthin,
0,0370 „ „ „	Guaninstickstoff	=	0,080 „	Guanin,
0,0190 „ „ „	Xanthinstickstoff	=	0,051 „	Xanthin,
0,0145 „ „ „	Adeninstickstoff	=	0,028 „	Adenin,
0,0214 „ „ „	Hypoxanthinstickstoff	=	0,052 „	Hypoxanthin,
0,0149 „ „ „	Carninstickstoff	=	0,052 „	Carnin.

Commelinaceae.

Herba Tradescantiae erectae. Die *Tradescantia erecta* Jacq., eine in Südamerika und Mexiko einheimische Commelinacee, empfiehlt Simonin¹ als ein vorzügliches Haemostatikum. Es läßt sich sowohl das frische, zerstoßene Kraut als auch ein 20%iges Dekokt der trockenen Pflanze äußerlich und innerlich verwenden. Gute Erfolge hatte der Autor mit einem 20%igen Dekokt u. a. in einem Falle von heftiger Epistaxis infolge von Puerpura, bei Pseudo-Haemoptoe nasopharyngealen Ursprungs und bei Blutungen nach operativer Beseitigung von Ohrenpolypen. Ein besonderer Vorteil des Mittels ist seine Unschädlichkeit und seine leichte Handhabung.

Clusiaceae.

Über *Mesua ferrea* berichtete W. G. Boorsma². In Mittel- und Ost-Java kommen verschiedene Teile von *Mesua ferrea* regelmässig in den Drogengeschäften vor. Die Samen heißen *Gandä* oder *Widji*, die noch ungeöffneten Blüten *Sari kurung* oder *Tjangkok kurung* die geöffneten Blüten *Sari mekar* oder *Tjangkok mekar*, die wohlriechenden Staubbeutel *Sari murui* oder *Sara naga*, endlich die nach Entfernung der Staubbeutel zerstampften Blüten

1. E. Merck, Darmstadt, Bericht über das Jahr 1908.

2. Bullet de l'Inst. Botanique de Buitenzorg XXI, 4.

Tjangkok oder *Sari Tjangkok*. Die zerstampften Samenkerne werden äußerlich gegen Krätze und dergl. angewandt, die Blüten u. s. w. bilden Bestandteile von allerlei Arzneigemischen und Cosmetics. Extrahiert man die Cotyledonen mit Petroläther, so erhält man etwa 66 % dunkelgelbes, äußerst bitter schmeckendes Öl, dem man durch 60 %igen Spiritus den bitteren Geschmack nehmen kann. Beim Verdunsten des Alkohols bleibt die wäßrige Flüssigkeit geschmacklos zurück, eine harzartige Masse scheidet sich ab und sinkt zu Boden. Der Bodensatz wurde mit Äther aufgenommen und oft mit Natriumkarbonatlösung geschüttelt, die goldgelbe wäßrige Flüssigkeit wurde mit Kochsalz gesättigt, der flockige Niederschlag mit Kochsalzlösung gewaschen, in Wasser aufgenommen und mit Salzsäure versetzt. Die hierbei gefällte Substanz ließ sich nach dem Trocknen über Schwefelsäure leicht zu einem goldgelben Pulver zerreiben, das an sich geschmacklos war, die Lösung in Alkohol oder Öl schmeckte jedoch stark bitter. In Natriumkarbonatlösung oder Natronlauge löst sich die Substanz zu einer stark gelben, schäumenden Flüssigkeit. Diese Harzsäure, deren einheitliche Natur noch fraglich ist, hat giftige Eigenschaften. In dem Äther bleibt beim Ausschütteln mit Natriumkarbonatlösung noch ein anderer bitterer Bestandteil zurück, der bittere Geschmack ist ebenfalls nur bemerkbar, wenn derselbe in Alkohol oder Öl gelöst ist. Aus den Staubbeuteln isolierte Verf. durch Destillation mit Wasserdampf eine geringe Menge eines sehr angenehm riechenden Öles. Bei der Extraktion mit Petroläther im Soxhletschen Apparat schied sich an der Wandung des Kölbchens eine zähe Masse ab, aus der, ähnlich wie bei den Samen, ein in Lösung stark bitter schmeckender Körper, Schmp. 80—83°, isoliert wurde, der weniger giftig war, als der aus den Cotyledonen isolierte. Wurde der über dem Bodensatz stehende Äther verdunstet, so blieb ein firnißartiger Rückstand zurück, aus dem Verf. einen Körper darstellen konnte, der nach dem Trocknen und Zerreiben ein weißliches Pulver darstellte, welches bei etwa 60° schmolz und in seinen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit der aus den Cotyledonen erhaltenen Harzsäure zeigte. Nach der Extraktion mit Petroläther konnte Verf. durch Extraktion mit Äther noch einen anderen bitteren Bestandteil erhalten, der ein graues Pulver darstellte, welches im Munde anfangs geschmacklos, nachher jedoch stark bitter erscheint. Auch dieser Bitterstoff ist giftig. In den noch nicht geöffneten Blüten konnte Verf. außer den in den Staubbeuteln gefundenen Bestandteilen nichts Interessantes finden.

Combretaceae.

Einen neuen, für industrielle und pharmazeutische Zwecke verwendbaren Gummi beschrieben A. Goris und G. Lefèvre¹. *L'Anogeissus latifolia* Wall. (*Conocarpus latifolia* Roxb.) und

1. Bull. Sc. pharm. 1904, No. 7, pag. 17; d. Pharm. Ztg. 1904, 1021.

L'Anogeissus pendula Edgew. (*Conocarpus myrtifolia* Wall.), beide zur Familie der Combretaceen gehörig, sind die Stammpflanze der neuen Droge. Es sind beide schöne Bäume, einheimisch in Indien, mit ca. 4—8 cm langen und 3—5 cm breiten Blättern, welche letztere außerordentlich reich an Gerbsäure sein sollen. *L'Anogeissus latifolia* besitzt auch ein sehr hartes Holz, das sich zu Brennzwecken vorzüglich eignet. Beide Bäume nun liefern einen Gummi, der in Indien mit dem Namen »*Ghati*« bezeichnet, bei uns noch wenig oder gar nicht bekannt ist. Er besteht aus geringelten oder abgerundeten Stücken, manche von weißlicher Farbe, andere hellgelb oder hellbraun. Die Bruchfläche ist glasartig durchscheinend, der Geschmack ein wenig fade. Er ist bis zu 75 % in Wasser löslich, der Rest quillt nur auf, ohne sich selbst bei längerer Behandlung mit kochendem Wasser weiter zu verändern. Er soll dreimal so ausgiebig und ca. 12 mal billiger sein als Gummi arabicum. Zu Emulsionszwecken eignete sich nur der Gummi von *L'Anogeissus pendula*, indem er, zu Lebertran-Emulsionen verwendet, an Stelle von *G. arab.* und unter Weglassung von Tragant ein sehr lange haltbares Präparat lieferte; eine dagegen mit dem Gummi von *A. latifolia* bereitete Emulsion schied sich bald wieder in ihre Bestandteile. Auch zur Herstellung von Tabletten soll er sehr zu empfehlen sein, doch in diesem Falle mehr der Gummi von *A. latifolia*.

Compositae.

Das *Arnisterin*, das Phytosterin aus *Arnica montana* L., wird nach T. Klobb¹ durch 14tägige Extraktion der Blüten mit Petroläther vom Siedep. 30—70° C. erhalten. Aus Alkohol oder einem Gemische von Alkohol mit Benzin scheiden sich einzelne Kristalle von rhomboëdrischem Aussehen ab, die beim Erhitzen auf 115 bis 120° C. ein Molekül Kristallalkohol verlieren. Dann schmilzt der Körper bei 249—250° C. und sublimiert bei noch höherer Temperatur. Die Analysen stimmen auf die Formel: $C_{28}H_{46}O_2$. Das *Arnisterin* ist in allen organischen Lösungsmitteln löslich, die Lösungen, außer der alkoholischen, kristallisieren schwer. Seine Farbreaktionen sind die der Phytosterine; es ist rechtsdrehend. Durch seine 2 Atome Sauerstoff unterscheidet es sich deutlich vom *Anthesterin* und anderen Phytosterinen.

Das *Klettensamenöl* untersuchte A. P. Lidow². Der Samen stammte aus dem Charkowschen Gouvernement. Die Samen sind etwa eben so groß wie Leinsamen, doch kugelter und von bedeutender Härte. 1 L. der Samen wiegt 641 g. Die Samenschale ist sehr hart und elastisch und macht etwa 46,4 % des Samengewichtes aus. Durch Extraktion mit Äther wurden 14,8 % fettes Öl gefunden. Das gepreßte Öl der Klettensamen ist goldgelb, riecht nach Leinöl und schmeckt leicht bitter. Bei längerem Auf-

1. Chem.-Ztg. 1904, 362.

2. Ebenda Rep. 161.

bewahren wird das Öl heller und an den Gefäßwänden scheiden sich nadelförmige Kristalle ab. Das spez. Gew. bei 17° C. war 0,9255, die Säurezahl 2,0, Verseifungszahl 196,6, Esterzahl 194,6, Jodzahl 153,6, Jodzahl der abgeschiedenen Fettsäuren 162, Reichert-Meißlsche Zahl 0,95. Oxysäuren enthält das Öl nicht, doch trocknet es, wenn auch langsamer als Leinöl. Das resultierende Häutchen ist farbloser, durchscheinender, elastischer und härter als das von Leinöl, sodaß das Klettensamenöl zur Herstellung guter Firnisse geeignet erscheint. Auch für die Seifenfrikation ist es verwendbar. Ein ätherisches Öl konnte im Samen nicht festgestellt werden, dagegen ein Bitterstoff, der auch in das Öl übergeht. Er konnte aber nicht isoliert werden. Verreibt man die Samen oder Preßkuchen in warmer Reibschale mit Ätzkalk, so entsteht ein intensiver Geruch nach Tabak.

Das Öl von Carthamus tinctorius aus Mombo, Deutsch-Ostafrika; von G. Fendler¹. Die Früchte von *Carthamus tinctorius* bestanden aus 46,15 % Schalen und 53,85 % Kernen; sie enthielten 25,82 % Fett, die Kerne allein 50,37 %. Die Konstanten des Öles sind folgende: Spezifisches Gewicht bei 15° = 0,9266, Schmelzpunkt - 5°. Das Öl beginnt bei - 13° sich zu trüben, bei - 18° ist es jedoch noch nicht völlig erstarrt. Reichert-Meißlsche Zahl 0, Säurezahl 11,63, Verseifungszahl 191, Jodzahl (v. Hübl) 142,2, Unverseifbares 0,708 %, Refraktometerzahl bei 40° = 65. In dünner Schicht trocknet das Öl innerhalb 6 Tagen völlig ein. Die Konstanten der Fettsäuren sind: Spezifisches Gewicht bei 15° = 0,9135, Schmelzpunkt + 17°, Erstarrungspunkt + 12°, Säurezahl 199, mittleres Molekulargewicht 281,8, Äcetylzahl 52,9, Äcetylsäurezahl 154,5, Äcetylverseifungszahl 207,4, Jodzahl 148,2, Jodzahl der flüssigen Fettsäuren 150,8, mittleres Molekulargewicht dieser Säuren 293,1.

Die Frage, ob ein mydriatisches Alkaloid in Lactuca virosa enthalten sei, wurde von Farr u. Wright² nochmals einer eingehenden Bearbeitung unterzogen und in bejahendem Sinne beantwortet. T. S. Dymond machte im Jahre 1891³ die Mitteilung, daß er ein pupillenerweiterndes Alkaloid aus *Lactuca virosa* isoliert habe und daß dieses identisch mit Hyoscyamin zu sein scheine. Braithwaite und Stevenson⁴ unterzogen 12 Jahre später diese Angabe einer Kontrolle und es gelang ihnen nicht, ein solches Alkaloid zu eruieren. Sie übergaben jedoch den beiden obigen Autoren eine größere Quantität diesbezüglichen Materials zur nochmaligen Untersuchung, wobei die Frage zu gunsten Dymonds entschieden wurde. Die Ursache, weshalb es Braithwaite und Stevenson nicht gelang, dieses Alkaloid zu erhalten, soll darin zu suchen sein, daß sie die Ausschüttelungen mit Äther vornahmen, während bei den neuen Untersuchungen hierzu Chloroform zur Verwendung gelangte. Es wurden hierdurch 0,6 mg aus 1 kg

1. Tropenpflanzer 1904, 511. 2. The Pharm. Journ., Febr. 18, 1904.
d. Pharm. Ztg. 1904, 267. 3. Dies. Bericht 1891, 64. 4. Dies. Bericht 1903. 88.

frischen Krautes isoliert, die jedoch vollkommen ausreichend waren, um einerseits deutliche Alkaloidreaktionen zu erhalten, andererseits auch physiologische Experimente vorzunehmen. Die Arbeiten hierüber sollen noch fortgesetzt werden.

Über das Lactucon. Das Lactucarium, welches in den Handelsorten: L. Germanicum, gewonnen in der Rheinprovinz aus *Lactuca virosa*, L. Gallicum, aus *Lactuca sativa* und L. scariola, L. Anglicum, gewonnen in der Gegend von Winburg, L. Austriacum, aus der Umgebung von Waidhofen a. d. Thaya stammend, L. Russicum, aus dem Gouvernement Poltawa, L. Canadense, gewonnen aus *Lactuca Canadensis* und L. elongata vorkommt, enthält einen noch unbekannten Riechstoff, 28 % Bitterstoff (Lactucin), 44 % Lactucon oder Lactucerin, Weichharz, Albumin, Mannit, Zucker, Kautschuk, Lactucopikrin oder Lactucen und Lactucasäure. Das Lactucon wurde zuerst von Thieme 1844 dargestellt, von Ludwig analysiert und als: $C_{15}H_{24}O$ bestimmt. Lenoir gab ihm die Formel: $C_{40}H_{58}O_3$, er fand seinen Schmelzpunkt als zwischen 150 und 200° C. liegend und ermittelte folgende prozentische Zusammensetzung: C 81,18 bis 80,56, H 10,91 bis 11,33, O 7,91 bis 8,11; Franchimont erhielt den Schmelzpunkt 296° und die Zusammensetzung: C 80,33 bis 80,90 %, H 11,55 bis 11,80 %; Hesse bestimmte den Schmelzpunkt zu 182 bis 207° und die Formel: $C_{40}H_{54}O_4$; Kassner stellt die Formel: $C_{38}H_{44}O_2$ auf. Nach Hesse und Kassner geht das Lactucon beim Schmelzen mit Ätzkali in Essigsäure und einen alkoholartigen Körper über. Zur Klärung dieser durchaus verschiedenartigen Angaben hat Fr. Sperling¹ das Lactucon einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Durch Maceration mit Petroläther und Umkristallisieren aus Alkohol wurde das Lactucon in rein weißen, zarten Nadeln kristallisiert erhalten; es ist vollkommen geruch- und geschmacklos, unlöslich in kaltem und heißem Wasser, leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol. Der Schmelzpunkt ist konstant 184° C. Die Elementaranalyse ergab für die Formel $C_{38}H_{56}O_2$ stimmende Werte. Die Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult-Beckmann ergab im Mittel das Molekulargewicht 338, berechnet für: $C_{38}H_{56}O_2 = 344$. Das spezifische Drehungsvermögen wurde bestimmt zu $[\alpha]_{\frac{18}{D}} = 50^\circ$. Beim Verseifen des

Lactucons wurde ein in weißen, zarten Nadeln kristallisierender Körper vom Schmelzpunkt 154,5° erhalten, den Sperling als *Lactucol* bezeichnete und für den er die Formel $C_{31}H_{54}O$ ermittelte. Danach stellte das Lactucon den Essigsäureester des Lactucols vor; das Lactucol läßt sich auch wirklich mittels Acetylierung wieder in das Lactucon überführen. Durch Bromierung lassen sich dem Lactucon zwei Atome Brom addieren, woraus zu

1) Ztschr. d. Allg. österr. Apoth.-Ver. 1904, 273.

schließen ist, daß nur eine Doppelbindung im Molekül vorhanden ist. Wenn nun Lactucon als Essigsäureester des einwertigen Alkohols: $C_{21}H_{33}OH$ aufzufassen ist, der von einem Kohlenwasserstoff: $C_{21}H_{34}$ abzuleiten ist, welcher im Molekül 10 Wasserstoffatome weniger enthält als der entsprechende gesättigte Kohlenwasserstoff: $C_{21}H_{44} + 2$, so folgert aus der Addition von 2 Bromatomen an das Lactucon, daß auch dieser Kohlenwasserstoff: $C_{21}H_{34}$ nur eine Doppelbindung im Molekül besitzt. Es sind daher, wenn dem entsprechenden Paraffin die Formel: $C_{21}H_{44}$ zukommt, noch 8 freie, durch Brom nicht weiter zu besetzende Kohlenstoffvalenzen im Bromderivate vorhanden. Aus der Analogie, daß auch das Benzol sich von seinem Paraffin, dem Hexan: C_6H_{14} , durch einen Mindergehalt von 8 Wasserstoffatomen unterscheidet, läßt sich folgern, daß die vorhandenen 8 freien Kohlenstoffvalenzen einem Benzolkern im Lactuconmolekül angehören.

Radix Echinaceae angustifoliae. John Uri Lloyd¹ behandelte ausführlich die Geschichte der Droge von *Echinacea angustifolia*, des wirksamen Bestandteils von *Meyers Blood Purifier*, einer Spezialität, die sich in Amerika eines immer steigenden hohen Ansehens erfreut. Erst nach vielen Schwierigkeiten gelang es der Wissenschaft, die Stammpflanze dieser Wurzel festzustellen. Das Geschlecht »Echinacea«, durch mehrere Arten in Amerika vertreten, ist nahe verwandt mit der Sonnenblume. Die Farbe der echten Wurzel, die hauptsächlich in Kansas, Nebraska und angrenzenden Staaten vorkommt, ist braun bis rotbraun. Die gelblichen Marktstrahlen sind durch ein grünlich gefärbtes Mark von einander getrennt. Der Geschmack ist süßlich, dann adstringierend und brennend, an Aconitum erinnernd, jedoch erzeugt die Wurzel Speichelfluß. Aus der Wurzel wurden geringe Mengen eines Alkaloids und viel Zucker isoliert. Die sonstigen Angaben über den wirksamen Bestandteil der Droge sind noch sehr lückenhaft.

Aus den schmalen, stark bitter schmeckenden Blättern von *Zinnia linearis* Beuth isolierte W. G. Boorsma² auf folgende Weise einen Bitterstoff: Die über Kalk getrockneten und gepulverten Blätter wurden mit Äther ausgezogen, der Äther abdestilliert, der bittere Rückstand mit heißem Wasser einige Male extrahiert und die wäßrige Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt und das Chloroform abdestilliert. Die dabei hinterbliebene gelbe amorphe, hygroskopische Masse wurde in Alkohol gelöst und diese Lösung in Wasser eingegossen, wobei eine milchige Flüssigkeit entstand, aus der sich die Trübung allmählich absetzte. Der Bodensatz wurde mit Wasser gewaschen, unter gelindem Erwärmen in Natriumkarbonatlösung aufgenommen, die Lösung filtriert, mit Salzsäure angesäuert, abermals filtriert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus dem Chloroform wurde das bittere Prinzip als gelbliche, gummiartige Substanz zurückerhalten. Der Bitterstoff-

1. Pharm. Review 1904, 9, d. Pharm. Centralb. 1904, 501.

2. Bullet de l'Institut botanique de Buitenzorg XXI, 26.

gehalt der Blätter dürfte 1% nicht überschreiten. Die Stengel schmecken erheblich weniger bitter wie die Blätter. Der Bitterstoff ist in kaltem Wasser schwer löslich, besser in heißem. In Alkalilauge löst sich derselbe leicht und wird aus konzentrierten Lösungen durch Säure wieder ausgefällt. Kocht man die wäßrige Lösung mit 1 bis 5%iger Salzsäure, so wird kein reduzierender Stoff abgespalten, der bittere Körper ist also kein Glykosid. Außer dem Bitterstoff enthalten die Blätter einen Saponinkörper. Alkaloid konnte nur spurenweise in den Zinniablättern gefunden werden; in reinem Zustande konnte dasselbe nicht erhalten werden, da die Menge des Ausgangsmaterials zu klein war. Einige Versuche mit dem unreinen Alkaloid ergaben, dass demselben keine erhebliche Giftigkeit zukommt. Eine Kaliumbestimmung in der Asche des Krautes ergab 15 mg Kalium in 1 g Kraut. Saponin und Bitterstoff wurden auch in den Blütenköpfen der *Zinnia linearis* nachgewiesen. Die Blätter von *Zinnia elegans* Jacqu. sind gleichfalls saponinhaltig, besitzen jedoch keinen bitteren Geschmack.

Convolvulaceae.

Harzbestimmung in der Jalapenwurzel. Nach Russel W. Moore¹ sollen 7 bis 8 g Pulver, das durch Anbohren der Wurzel erhalten wird, im Soxhlet-Apparate mit 98%igem Alkohol extrahiert, das Extrakt fast bis zur Trockne verdampft und dann mehrmals mit Wasser gewaschen werden. Dann löst man wieder mit Alkohol und verdampft die klare Lösung zur Trockne. 11% Harz sind normal, doch findet man auch 20%.

Brasilianisches Jalapenharz, welches von G. Weigel² untersucht wurde, ist als Arzneimittel nicht brauchbar. Es ähnelt zwar in der Farbe dem echten Harze, hat aber nicht dessen charakteristischen Geruch und Geschmack und zeigte bei Tierversuchen auch keine purgierende Wirkung. Die Asche betrug 0,6%, die ätherlöslichen Bestandteile 9,64%. Kolophonium und Guajakharz waren nicht nachweisbar.

Zur schnellen Bestimmung des Harzgehaltes der Scammoniumwurzel empfiehlt E. Dowzard³ folgende kurze Methode: Man schüttelt 2 g des Wurzelpulvers mit 20 ccm Äther sehr gut durch, wobei zu verhüten ist, daß die Mischung den Kork des Gefäßes berührt. Unter mehrfachem Umschütteln läßt man dann den Äther auf die Wurzel einwirken, filtriert schließlich und dampft 10 ccm des Filtrats ab. Der Rückstand wird bis zum konstanten Gewicht bei 100° getrocknet und gewogen. Bei der Berechnung ist zu beachten, daß 0,1 g Scammoniumharz etwa 0,075 ccm an Volumen einnimmt. Man hat also, wenn die eingedampften 10 ccm Äther beispielsweise 0,724 g Harz enthielten, zunächst zu rechnen

1. Chem.-Ztg. 1904, 363.

2. Pharm. Centralh. 1904, 554.

3. Pharm. Journ. 1904, Nr. 1762 d. Pharm. Ztg. 1904, 377.

$0,724 \cdot 0,075 = 0,543 \cdot 2 = 1,086$, woraus sich ergibt, daß die ursprünglichen 20 ccm Äther durch die Harzaufnahme auf $20 + 1,086 = 21,086$ ccm ihr Volumen vermehrt haben. Nunmehr rechnet man $\frac{21,086 \cdot 0,724}{10} = 1,5266 \cdot 50 = 76,33$. Die untersuchte Wurzel

enthielt 76,33 % Harz.

Zur Prüfung von *Scammonium* auf *Guajakharz* ist in der englischen Pharmakopöe vorgeschrieben, die alkoholische Lösung des Harzes mit Wasserstoffsuperoxyd und Eisenchlorid zu versetzen, wobei keine Blaufärbung auftreten darf. Wird bei dieser Probe nicht ein beträchtlicher Überschuß an Alkohol oder eine alkoholische Lösung von Wasserstoffsuperoxyd benutzt, so tritt nach H. Finnmöre¹ die Färbung infolge Ausfällung des Harzes nicht ein. Es ist sicherer mit Eisenchlorid und Chlor- oder Bromwasser auf *Guajakharz* zu prüfen.

Das Harz der *Calystegia Soldanella* ist nach L. Beulaygue² in reinem Zustande amorph, ambrafarbig und durchsichtig, hat einen angenehmen Geruch nach Gerstenzucker und keinen Geschmack. Durch Erhitzen wird es dunkler und verbrennt mit rauchender Flamme ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Alkohol, Äther und Chloroform lösen es sehr leicht, Eisessig und Methylalkohol leicht, während es in Amylalkohol schwerer und in Petroläther garnicht löslich ist. Bei 113° schmilzt es. Eine 5%ige Lösung in Essigsäure lenkt den polarisierten Lichtstrahl 3° nach rechts ab. Mit Alkaliläugen gibt es opalisierende, gelblich gefärbte Lösungen. Das als sauer anzusprechende Harz wird durch verdünnte Schwefelsäure in einen braunroten, aromatisch riechenden Körper, der sich in Wasser nicht, aber in Alkohol und Äther löst, und in einen reduzierenden Zucker gespalten. Demnach ist es als ein Glykosid anzusehen. Zu den Harzen, die entweder als solche oder deren Spaltungsprodukte die Bornträgersche Reaktion geben, gehört es nicht. Letztere besteht darin, daß die ätherische Lösung bei Gegenwart von Ammoniak sich rot färbt. Diese Erscheinung ist nach Tschirch den Oxymethylantrachinonen eigen.

Cruciferae.

Haltbarkeit des Semen Sinapis pulv. Eine durch J. W. Hamner³ vorgenommene Analyse von Senfpulver gab ihm Veranlassung, zu untersuchen, welche Umstände bei längerer Aufbewahrung solchen Pulvers den Gehalt an Senföl darin beeinträchtigen. Er bediente sich dabei der im D. A.-B. IV vorgeschriebenen Methode, die ihm zur Bestimmung des Ölgehalts im Senf als die geeignetste erschien. Das der Untersuchung unterzogene Senfpulver, das bereits 9 Monate zuvor hergestellt und aufbewahrt war, zeigte bei der ersten Analyse einen Gehalt von

1. Pharm. Journ. 1904, 595.

2. L'Union pharmac. 1904, 1.

3. Svensk Farm. Tidekr. 1904, Nr. 16 d. Pharm. Ztg. 1904, 292.

0,297 % Senföl, entsprach mithin nicht der Vorschrift des D. A.-B. IV, nach welcher mindestens 0,555 % Senföl vorhanden sein sollen. Zur Benutzung für die Analysen tat Hamner ein Quantum frisch-gestoßenes Senfpulver in ein mit eingeschliffenem Stöpsel versehenes dunkelbraunes Glasgefäß und verwahrte dieses in demselben Schrank, in welchem das übrige Senfpulver lagerte. Monatlich einmal wurde nach gehörigem Umschütteln des Inhalts eine Probe entnommen. Gleichzeitig wurde ein anderes Quantum desselben Senfpulvers in ein schwarzes, mit paraffiniertem Pfropfen verschlossenes Glas getan und ein Jahr lang im Keller aufbewahrt. Die Analysen des in der Offizin aufbewahrten Pulvers ergaben vom 8. November bis zum 13. Oktober des folgenden Jahres eine Verminderung des Senfölgeltes von 1,188 % auf 0,990 % Senfölgelt. Die Verminderung war erst vom Mai an eingetreten, zeigte also deutlich einen Zusammenhang mit der höheren Sommer-temperatur, die im zweiten Jahr der Untersuchungen die andauernde Wärme des vorausgehenden erheblich überstiegen hatte (ausnahmsweise + 27° C.). Dagegen erwies sich der Ölgehalt des im Keller aufbewahrten, also durch paraffinierten Stöpsel gegen Luft, Licht und Wärme geschützten Pulvers noch am 6. November des folgenden Jahres unvermindert (mit 1,188 %). Behufs spezieller Prüfung der Einwirkung einer Temperatursteigerung wurden nun drei kleinere Gläser benutzt, von denen eins offen blieb, eins mit eingeschliffenem und das letzte mit paraffiniertem Stöpsel versehen wurde. Alle drei Flaschen wurden sodann 24 Stunden lang im Thermostat auf + 30° C. erhalten und 12 weitere Stunden danach analysiert. Der Inhalt, welcher vor der Erwärmung einen Gehalt von 1,129 % Senföl gezeigt hatte, zeigte danach: in der offenen Flasche 0,885 %, in der Flasche mit Glasstöpsel 0,960 %, in der Flasche mit paraffiniertem Stöpsel 1,049 %. Die Temperatursteigerung um + 3° bewirkt mithin einen deutlich wahrnehmbaren Einfluß auf den Gehalt an Senföl. Zur Feststellung des durchschnittlichen Ölgehalts bei den zum Handverkauf vorrätig gehaltenen Senfsamen entnahm Hamner Proben aus 20 verschiedenen (dänischen) Apotheken und unterwarf sie der Analyse, welche zwischen 0,238 % und 1,188 % Ölgehalt ergab. Vier Proben erschienen während der warmen Sommermonate vollkommen verdorben, während die im Herbst (September) aus denselben Apotheken gekauften Proben einen zwischen 0,119 und 0,356 % schwankenden Ölgehalt aufwiesen. Das Gesamtergebnis dieser Untersuchungen gipfelt also darin, daß zerstoßener Senf ein haltbares Pulver bildet, welches wohl über ein Jahr brauchbar aufbewahrt werden kann, sofern es nur gegen Wärme geschützt bleibt.

Dioscoreaceae.

Die Saponinsubstanzen der Dioscorea Tokoro Makino, einer in Japan als Fischgift gebräuchlichen Pflanze, hat J. Honda¹

1. Chem.-Ztg. 1904. Rep. 162.

untersucht und zwei neue Körper, das kristallisierbare *Dioscin* und das amorphe *Dioscorea-Sapotoxin*, isoliert. Dioscin, $C_{24}H_{38}O_9 + 3H_2O$, bildet weiße, seidenglänzende, radial gruppierte Nadeln; Schmelzp. 247 bis 250° C. Es ist selbst in kochendem Wasser nur spurenweise löslich, unlöslich in Äther und Petroläther, schwer in Amylalkohol und Aceton, leicht in Alkohol, Methylalkohol und Eisessig. Die alkoholische Lösung ist linksdrehend. Bei der Hydrolyse liefert das Dioscin einen rechtsdrehenden Zucker und einen in Blättchen kristallisierenden Körper. Es ist acetylierbar. Das Sapotoxin, $C_{23}H_{38}O_{10}$, ist ein schneeweißes, an der Luft zerfließendes Pulver vom Schmelzp. 172° C, in Wasser und Alkalien, Äthyl- und Methylalkohol leicht, in Äther, Chloroform, Amylalkohol, Aceton, Petroläther und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich. Die wässrige Lösung ist linksdrehend und reduziert erst nach dem Kochen mit verdünnten Säuren. Die Verbindung konnte in ein Benzoylderivat übergeführt werden. Beide Substanzen sind für Fische tödlich, für Bandwürmer in geringerem Grade. Auf die Blutkörperchen von Rind, Katze, Hund, Kaninchen wirken sie auflösend und zwar Dioscin stärker als alle bekannten Saponine, das Sapotoxin nur schwach. Amöben werden zerstört. Bei anderen Tieren bewirken beide lokale Reizung. Innerlich wirkt Dioscin beim Hunde schwach Brechen erregend, das Sapotoxin fast gar nicht. Subkutane Injektion bewirkt bei Fröschen außer lokaler Reizung schwache Lähmungserscheinungen zentraler Natur und Starrheit der Muskeln, bei Warmblütern fast nur lokale Reizung.

Über Yamswurzeln. Von David Hooper¹ wurden über 40 verschiedene Sorten von Yamswurzeln (Dioscorea-Arten und zwar *D. alata*, *aculeata*, *helophylla*, *bulbifera*, *daemona*, *fasciculata*, *oppositifolia*, *pentaphylla*) untersucht. Das von Boorsma im Jahre 1897² entdeckte Alkaloid Dioscorein wurde in großer Menge in *Dioscorea daemona* aufgefunden, ferner ist dieses Alkaloid auch in *D. bulbifera* und *pentaphylla* enthalten, während es für *D. alata* und *fasciculata* zweifelhaft ist. Bei der mikroskopischen Untersuchung der Yamswurzelstärke zeigten sich verschiedene charakteristische Formen, welche gestatteten, die Arten von anderen zu unterscheiden.

Diosmaceae.

E. M. Holmes³ beschrieb *Folia Jaborandi Guadeloupe*. Dieselben kamen neuerdings auf den Londoner Markt. Sie sind im allgemeinen breiter als die Pernambucoblätter, ihre Farbe ist reiner grün und nicht bräunlich. Sie stammen augenscheinlich von *Pilocarpus racemosus* ab. Die Stammpflanze ist auf den Antillen einheimisch, sie kommt auf Martinique und Guadeloupe vor und bildet buschige Sträucher von 3–3,5 m Höhe. Die Blütezeit fällt

1. Pharm. Journ. 1904, 577.

3. Pharm. Journ. 1903, 713.

2. Dies. Bericht 1897, 101.

zwischen November und Januar; die Blüten haben eine safrangelbe Farbe. Die Blätter sind bereits früher in »Flore phanerog. des Antilles françaises« (S. 138), in »Annales de l'Institut coloniale de Marseille« (III, 1896), sowie von Rocher in seiner Dissertation (Toulouse 1898/99) beschrieben worden. Die neu eingeführten Blätter wurden im Laboratorium von Wright, Layman and Umney Ltd. in London untersucht; sie enthielten 0,34 % Alkaloide. An anderer Stelle¹ berichtete Holmes über den Alkaloidgehalt der Guadeloupe-Jaborandiblätter, den A. J. Cownley zu 0,6 % Gesamtalkaloid ermittelt hat. Von dem Gesamtalkaloid konnten etwa 50 % in ein kristallinisches Nitrat vom Schmp. 155° C. übergeführt werden. Nach Jowett schmilzt reines Pilokarpinnitrat bei 178° C., Isopilokarpinnitrat bei 159° C.; es ist also wahrscheinlich, daß letzteres vorgelegen hat. Nach Marshall soll aber dem Isopilokarpin nur $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{10}$ der physiologischen Wirksamkeit des Pilokarpins zukommen. Es müßten daher noch eingehendere Forschungen ausgeführt werden, ehe die Guadeloupe-Jaborandiblätter als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Pilokarpinnitrat benutzt werden könnten. Das zur Zeit im Handel befindliche Pilokarpinnitrat stammt zum größten Teile aus den Blättern von *Pilocarpus mikrophyllus*. — Die Unterschiede in dem Gehalte der Guadeloupeblätter im Alkaloidgehalt, der gegenüber früheren Untersuchungen festgestellt wurde, ist wahrscheinlich auf die verschiedenen Jahreszeiten, in denen die Blätter gesammelt wurden, zurückzuführen.

Erythroxylaceae.

Coca. Ihre Kultur und Anwendung. Eine Monographie von W. B. Marshall².

Den Bau der Cocablätter studierte H. G. Greenish³ und veröffentlichte seine Beobachtungen in einer ausführlichen Arbeit. Hartwich⁴ hatte das gleiche Gebiet zum Gegenstande seiner Untersuchungen gemacht und den Schluß gezogen, daß die beiden Handelssorten, die Bolivian- und Truxillo-Coca, höchstwahrscheinlich von *Erythroxylon Coca* Lam. oder der Varietät *E. c. var. spruceanum* Burck abstammen. Beide Sorten können nun leicht mikroskopisch identifiziert werden. Ein typisches Charakteristikum für die Boliviandroge ist nach Greenish das Schwammparenchym, welches aus stark verdickten, aber nur schwach verholzten, verzweigten Zellen besteht. Im Gegensatz zu der Truxillodroge sind T-förmige Idioblasten vorhanden. In bezug auf den Alkaloidgehalt wurden folgende Zahlen gefunden: Peruvian. (Truxillo) 0,750 %, Bolivian. (Cusco) 0,910 %, Bolivian. (Huanta) 0,859 %, Bolivian. (Ceylon) 0,830 %, Bolivian. (Java) 1,220 %. Als Verfälschungen resp. Substitutionen wurden die Blätter von *Erythro-*

1. Pharm. Journ. 1904, 54.

2. Amer. Journ. of Pharm. 1904, No. 2.

3. The Pharm. Journ. 1904, 498; d. Pharm. Ztg. 1904, 682.

4. Dies. Bericht 1908, 48.

xylon pulchrum, sowie von einer unbestimmten Erythroxylonart (unter dem Namen westindische Cocablätter) sowie sogenannte Junablätter von *Dodonaea viscosa* nachgewiesen.

Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in *Folia Cocae* verfährt man nach Panchaud¹ folgendermaßen: 12 g feingepulverter Cocablätter werden in einer 200 g Flasche mit 120 g Äther übergossen und unter öfterem Umrühren 10 Minuten lang hingestellt. Man gibt 10 ccm Ammoniak (10%ig) hinzu und schüttelt während einer halben Stunde wiederholt kräftig durch. Dann läßt man noch 15 Minuten ruhig stehen und bringt 80 g der klaren ätherischen Lösung in einen Scheidetrichter und schüttelt dreimal mit 30, 20 und 10 ccm 0,5%iger Salzsäure aus, filtriert die Lösungen in einen Scheidetrichter, macht mit Ammoniak alkalisch und schüttelt dreimal mit je 30 ccm Äther aus. Dann destilliert man die ätherischen klaren Lösungen aus einem genau tarierten Kölbchen ab, behandelt zweimal den Rückstand mit je 5 ccm Äther, läßt diesen wegkochen unter Verwendung eines Luftgebläses und trocknet das Kölbchen bei 100° bis zur Gewichtskonstanz. Panchaud fand in einer Boliviasorte 0,65%, in einer Javasorte 1,06%, in einer Huantassorte 0,79%, in einer Cuzcosorte 0,84%, in einer Ceylonsorte 0,73% und in einer Truxillosorte 0,74% Alkaloid.

Eucryphiaceae.

Über *Lupeol* aus der Rinde von *Roucheria Griffithiana* Planch; von J. Sack und B. Tollens². Diese Rinde wird von den Eingeborenen Malaccas als Beimischung zum Pfeilgift benutzt. Aus ihr konnte eine Verbindung isoliert werden, die sich mit dem aus Lupinen erhaltenen *Lupeol* als identisch erwies; sie ist vermutlich auch als Zimtsäureester in den kürzlich von van Romburgh untersuchten Guttaperchasorten enthalten.

Euphorbiaceae.

Untersuchungen der Samen des Lichtrußbaumes, *Aleurites moluccana*; von Georg Fendler³. Die graugelblichen Samen sind annähernd herzförmig und haben eine Größe von 2,6:2,5:3,0 cm. Die sehr starke Schale ist 25 mm dick; der dieser eng anliegende Samen ist krideweiß, im Innern hellgelblich und schmeckt nußartig. Die Kerne enthalten 64,4% Fett. Das mit Äther ausgezogene Öl ist hellgelb, von schwach bromartigem Geruche und kratzendem Geschmack. Der Erstarrungspunkt des Öles liegt bei 15°; spezifisches Gewicht bei 15° = 0,9252, Säurezahl 0,97, Verseifungszahl 194,8, Reichert-Meißsche Zahl 1,2, Jodzahl 114,2, Schmelzpunkt der Fettsäuren 18°, Erstarrungspunkt der Fettsäuren

1. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1903, 587.

2. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 4105.

3. Tropenpfl. 1904, 89.

15,5 %. Das Öl ist schwer löslich in Alkohol, es trocknet in dünner Schicht an der Luft außerordentlich schnell ein.

Über den Aschengehalt der rohen Kamala berichtete G. Weigel¹, daß die naturelle Handelsware immer einen hohen Gehalt an mineralischen Beimischungen aufweist, meist aus rotem Quarzsand bestehend, sowie auch an pflanzlichen Gewebeelementen, von den Früchten der Kamala stammend. Mit diesen beiden Faktoren ist also beim Einkauf besonders zu rechnen. Verf. ermittelte während der letzten beiden Jahre bei verschiedenen Partien der Rohdroge einen Aschengehalt von 19,5–65 %, während das D. A.-B. IV einen solchen von höchstens 6 % zuläßt. Die Bearbeitungsweise der Rohdroge hat jedoch derartig Fortschritte gemacht, daß im Großhandel eine Ware mit 2–3 % Asche erhältlich ist. Allerdings bedarf es bei der Bearbeitung besonderer Aufmerksamkeit, um der Droge auch die Wirksamkeit und ihre natürliche Farbe zu erhalten. Kamala scheint übrigens als Arzneimittel wieder mehr in Aufnahme zu kommen, seitdem Farnkrautwurzelextrakte infolge ihrer Giftwirkung die Vorsicht der Ärzte von neuem erweckt haben.

Filices.

Über die Zusammensetzung des fetten Öles von *Aspidium spinulosum*. Das fette Öl des Rhizoms von *Aspidium spinulosum* ist von P. Farup² untersucht worden, der darin Phytosterin, Linolsäure, feste Fettsäuren, Isolinolensäure und in der Hauptsache Olein nachgewiesen hat. Von Interesse ist das Vorkommen von Phytosterin, das im Öl von *Aspidium Filix mas* fehlt, wodurch ein Unterscheidungsmerkmal für beide Rhizome gegeben ist. Verf. nahm 245 g des dickflüssigen, dunkel bräunlichgrün gefärbten Öles in Arbeit, entfärbte dasselbe durch Behandlung mit absolutem Alkohol und Tierkohle und Extraktion der Kohle mit leichtsiedendem Petroläther. Das entfärbte Öl wurde verseift und die getrocknete Seife mit absolutem Äther erschöpft. Aus dem Äther wurden 11,6 g einer festen, gelblichen Masse erhalten, die nach dem Reinigen mit Methylalkohol mittels Farbreaktionen als Phytosterin erkannt wurde. Flüchtige Fettsäuren wurden nur in ganz geringen Mengen gefunden, so daß dieselben als Zersetzungsprodukte angenommen werden mußten. Flüssige und feste Fettsäuren wurden durch Überführung in Bleisalze getrennt. An rohen flüssigen Fettsäuren wurden auf diese Weise 131 g erhalten. Zur Isolierung wurden sie nach Hazuras Methode durch Oxydation in die entsprechenden gesättigten Oxyfettsäuren übergeführt und dabei 40,5 Rohsäuren erhalten aus Dioxystearinsäure, entsprechend der Ölsäure und Tetraoxystearinsäure oder Sativinsäure entsprechend der Linolsäure bestehend. Die Trennung der beiden Säuren konnte mit heißem Wasser bewirkt werden, worin die

1. Pharm. Centralhalle 1904, 149.

2. Arch. d. Pharm. 1904, 17.

Sativinsäure sich löst. Die Säure, welche gut kristallisiert, schmolz bei $166,5^{\circ}$ und ergab bei der Elementaranalyse die Formel $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$. Die in kochendem Wasser unlösliche Dioxystearinsäure zeigte den Schmelzpunkt $133,5^{\circ}$ und gab bei der Elementaranalyse für die Formel $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$ stimmende Werte. Ferner fand Verf. noch eine kleine Menge Isolinusinsäure entsprechend der Isolinolensäure. Die Säure schmolz bei 174° . Feste Fettsäuren wurden nur 7 g erhalten, konnten also nicht näher getrennt und bestimmt werden.

Rhizome de Panna (Aspidium athamanticum); von A. Anton¹. Das Rhizom, das sich als gutes Bandwurmmittel bewährte, enthält, getrocknet und gepulvert, in %: Fettes Öl 3,365, Harz 8,505, Gerbstoff 2,705, Farbstoffe 2,123, Eiweißsubstanzen 1,123, Amylaceen 9,956, Kork, Holz, Cellulose 64,056, Mineralsubstanzen 8,122. Das fette Öl, sp. Gew. 0,917 bei 15° , schmilzt bei $11,5^{\circ}$ und erstarrt bei $2,3^{\circ}$. Das Harz besteht aus einem in Äther löslichen und einem darin unlöslichen, aber in starkem Alkohol löslichen Teil. Aus dem Rückstande der Alkohollösung kristallisiert in rechtwinkligen Prismen die Pannasäure, der Verf. die Formel $C_{12}H_{12}O_4$ erteilte; durch Oxydation mit Salpetersäure liefert dieselbe Phtalsäure. Der Gerbstoff hat Glykosidnatur und liefert in der Kalischmelze Phlorogluzin und Protokatechusäure. — Die wirksame Menge des Pulvers beträgt für Erwachsene 12 g, für Kinder 3 g. Die ätherischen und alkoholischen Extrakte sind weniger wirksam als die trockene Droge.

R. Boehm² hat sich von neuem mit der Untersuchung von *Aspidin* beschäftigt. Dem Aspidin kommt die Formel $C_{25}H_{32}O_8$ zu, es ist identisch mit dem Polystichin aus *Aspidium spinulosum*. Vorschriftsmäßig aus *Aspidium Filix mas* bereitete Extrakte enthalten nie Aspidin. Das Aspidin enthält eine Methoxylgruppe, es ist eine Methylenverbindung. Sein Molekül baut sich aus den beiden Komplexen des Filicinsäurebutanons und des Aspidinols auf, die durch Methylen mit einander verbunden sind. Durch Acetylchlorid bzw. durch Essigsäureanhydrid wird es in farbloses Acetylaspidin $C_{25}H_{30}(C_2H_3O)_2O_8$ übergeführt. Bei der Einwirkung von heißer Natronlauge wird das Aspidin in das isomere ψ -Aspidin umgewandelt. Dies kristallisiert aus heißem absolutem Alkohol oder aus Ligroin in glänzenden, wohlausgebildeten, hellgelben Prismen.

Ceropten ist eine organische Verbindung, die Blasdale³ aus den Wedeln von *Gymnogramma triangularis*, und zwar aus Drüsenhaaren von der Unterseite der Blätter, isoliert hat. Die Absonderung dieser Haare löst sich leicht in Benzol und Petroläther, und aus diesen Lösungen kristallisiert ein Teil aus, der nach mehrfacher Umkristallisation aus Benzol, Äthyläther oder Alkohol schließlich konstant bei 135° C. schmilzt. Der nicht kristallisierende Anteil

1. Journ. de Pharm. et de Chim. 1903, 497.

2. Liebig. Annal. Chem. 1903, 329, 321. 3. Chem.-Ztg. 1903, Rep. 312.

schmilzt etwa bei 58°C . und ist ein Gemisch mehrerer Substanzen, unter denen Cerotinsäure sicher identifiziert worden ist. Das reine Ceropten bildet tafelförmige oder prismatische Kristalle von schwefelgelber Farbe von der Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Trotzdem die Verbindung deutlich saure Eigenschaften besitzt, ist es schwierig, reine Salze darzustellen, weil sie sehr unbeständig sind. Es wurde ein Kalium-, Baryum-, Silber- und Bleisalz dargestellt. Acetylierungsversuche verliefen erfolglos. Bei Behandlung einer Eisessiglösung von Ceropten mit wässriger, konzentrierter Jodwasserstoffsäure bei 60°C . und darüber entsteht eine kristallinische Jodverbindung, die bei 182°C . schmilzt, nadelförmige, oft 1 Zoll lange Kristalle bildet und im durchfallenden Lichte rotbraun, im auffallenden dunkelpurpur erscheint. Hierzu hat Verf.¹ noch folgendes nachgetragen: Die Kristalle (Prismen oder Täfelchen) sind ohne Zersetzung in Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure löslich. Die alkoholische Lösung zeigt grünliche Fluoreszenz. Das Ceropten ist optisch inaktiv, sein spez. Gew. beträgt 1,1976. Das Silber- und Bleisalz sind amorph. Ceropten reagiert nicht mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin, noch besitzt es reduzierende Eigenschaften. Bei der Oxydation in alkalischer Lösung tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf und es bildet sich Benzoesäure.

Fungi.

Über die Zusammensetzung der Pilze; von C. H. Jones². Die Analysen zeigen, daß der Wassergehalt der Pilze besonders groß ist (85–95 %). Die Aschenreste sind reich an Phosphaten und Kali. Ihr Wert als Nahrungsmittel liegt in den in ihnen enthaltenen Stickstoffsubstanzen. Die Komposition von gleichartigen Pilzen ist oft sehr verschieden. Sie schwankt mit dem Alter derselben und dem Reichtum des Bodens.

Zur Chemie des Fliegenpilzes (Amanita muscaria L.); von W. Heinisch und J. Zellner³. Verff. haben in der Asche 41–44 % K, 21–23 % PO_4 , $2\frac{1}{2}$ –3 % SO_4 , $6\frac{1}{2}$ –7 % Cl neben Al, Mg, Na, Spuren von Ca, Mn, SiO_2 gefunden. Sodann untersuchten sie den Petrolätherextrakt und fanden darin Palmitinsäure, etwas Lecithin, Buttersäureglycerid und minimale Mengen von Ergosterin und anderen unverseifbaren Bestandteilen. Sie beabsichtigen das natürliche Muscarin eingehender zu untersuchen.

Die Lebensdauer der Hefen. Eine Arbeit, die sich über fast 20 Jahre der Beobachtung erstreckt, hat Will⁴ zum Abschluß gebracht. Während selbst in günstigem Zustand eingetrocknete Kulturheferassen, je nach Rasse und äußeren Umständen, verschiedene, meist nur kurze Lebensdauer zeigten, keimten mit Asbest eingetrocknete wilde Hefen noch nach 17 Jahren aus. Zur Her-

1. Pharm. Journ. 1904, 453. 2. Vermont. Agr. Stat. Rpt. 1903, 196.

3. Monatshefte f. Chem. 25, 537.

4. Centralbl. f. Bakteriol. II, Bd. 12, 811; d. Pharm. Centralh. 1904, 677.

stellung von Hefekonserven für gärungstechnische Zwecke erwiesen sich Gips und Kieselguhr weniger günstig als Holzstoff, Asbest und Holzkohle. Niedere Temperatur und Luftabschluß nach vollendetem Eintrocknen erhöhen die Lebensdauer der Hefe.

Untersuchungen einiger Dauerhefepräparate; von Paul Krause¹. Um über den Wert der Dauerhefepräparate des Handels ein Urteil zu gewinnen, hat Verf. in Gemeinschaft mit Gardiewski und Söldner eine Anzahl Versuche angestellt. Zur Untersuchung gelangten folgende Präparate: Zymin, Levure de bière, Roossche Tabletten, Cerevisine, Levurinoase, Furunculine und Reol-kapseln. Das *Zymin* wird von A. Schroder, München, in folgender Weise dargestellt: Frische, ausgewaschene, untergärige Bierhefe wird bei einem Druck von 15–30 kg pro Quadratcentimeter entwässert. Das hierbei zurückbleibende grobe Pulver wird zwischen den Händen zerrieben und auf einem feinen Sieb in eine flache Schale, die mit Aceton gefüllt ist, getaucht. Durch Hin- und Herschütteln des Siebes wird unter Nachhilfe mit einer Bürste die Hefe nach und nach durch die Maschen geschlämmt. Man läßt die Hefe noch einige Zeit unter stetem Umrühren in Aceton liegen, gießt die Flüssigkeit ab und sammelt die Hefe auf einem Filter unter Absaugung des Acetons. Der Hefekuchen wird sodann von neuem mit Aceton übergossen, 2 Minuten damit in Berührung gelassen und wiederum abgesaugt. Nun läßt man 3 Minuten Äther auf den Kuchen einwirken, saugt diesen kräftig ab und entfernt den Rest durch einstündiges Lagern auf Fließpapier und 24 stündiges Trocknen bei 45°. Die Acetondauerhefe ist ein fast weißes, staubtrockenes Pulver, von intensiv an Hefe erinnerndem Geschmack. Durch längeres Lagern bei gewöhnlicher Temperatur büßt sie bis 19 % ihrer Gärkraft ein, in der Wärme noch mehr. Das *Zymin* kommt in drei Formen in den Handel: 1. als ein Gemisch von gleichen Teilen Dauerhefe und Rohrzucker, 2. als reines *Zymin* in Pulverform, 3. als reines *Zymin* in Tablettenform. *Levure de bière* ist ein von der Société anonyme Sécurité à Tirlemont in Belgien hergestelltes Präparat, zu dessen Bereitung reine obergärige Brauereihefe genommen wird. Die Kulturen sollen von einer einzigen Zelle herkommen, die auf geeigneten Nährböden vermehrt wird. Alsdann wird die Hefe bei niedriger Temperatur unter Vermeidung jeder Bakterieninfektion getrocknet und weder zerstoßen noch zerrieben, so daß die Zellen in ihrem Urzustande belassen werden. Die *Roosschen Tabletten* sind aus Bierhefe ohne nähere Angaben gefertigt. Sie wiegen durchschnittlich 0,25 g. Lieferant ist die Glockenapotheke zu Freiburg i. Br. *Cerevisine* ist ein in körnigem Zustande in den Handel gebrachtes Präparat, das aus Bierhefe dargestellt wird. Zu beziehen ist es aus Paris I., Rue Bourdaloue, Apotheke Vial. Über die Bereitung von *Levurinoase* ist nichts bekannt, sie wird von der chemischen Fabrik J. Bläs in Oberndorf angefertigt. *Furunculine* ist ein von

1. Therap. d. Gegenw. 1904, 101.

der Zyma-Akt.-Ges. in Montreux in Vertrieb gebrachtes Präparat, das aus trockener Bierhefe besteht und volle chemische Aktivität besitzen soll, da die Hefezellen intakt geblieben sind. Über die Herstellung von *Reolkapseln* konnte Verf. nichts erfahren. Die mikroskopische und kulturelle Prüfung der Präparate ergab folgendes: Das Zymin besteht aus völlig intakten Hefezellen und vereinzelt Stäbchen. Es enthält Spuren von Aceton, nachgewiesen durch die Liebensche Jodoformreaktion. Auf neutralem und saurem Glycerinagar waren Hefekolonien nicht aufgegangen. Dies Präparat war steril. — *Levure de bière* besteht nur aus Hefezellen. Auf Glycerinagar wuchsen zahlreiche Hefekolonien und mehrere Kolonien von dicken Stäbchen. Mit Hefereinkultur war Zucker nicht zum Vergären zu bringen. — Roossche Tabletten bestanden aus Hefezellen. Kulturelle Versuche ergaben zahlreiche Kolonien von Stäbchen und Kokken. — *Cerevisine* zeigte mikroskopisch zahlreiche Hefezellen, kulturell zahlreiche Kolonien von *Penicillium glaucum*, großen Kokken und Bazillen sowie Hefekolonien. — *Levurinose* besteht aus gleichen Teilen Hefe und Stärke, kulturell waren Schimmelpilze, dicke Bazillen und vereinzelt Hefekolonien nachweisbar. — *Furunculine* sieht unter dem Mikroskop wie Bäckerhefe aus. Innerhalb 24 Stunden waren bei der kulturellen Prüfung alle Röhrchen so mit Schimmelrasen überzogen, daß nichts von anderen Kolonien zu entdecken war. — *Reolkapseln* bestehen aus Hefezellen und Stärkekörnern, kulturell wuchsen Hefe, Bazillen und Kokken. Der Wassergehalt der untersuchten Präparate betrug 8 % beim Zymin, 11,5 % bei *Levure de bière*, 11,3 % bei *Levurinose*, 10 % enthielten die Roosschen Tabletten, 3,8 % *Cerevisine* und 13,2 % *Furunculine*. Alle Präparate wiesen Selbstgärung auf, die keine konstante Größe hat; sie sind daher zur Anstellung der Gärungsprobe für den Zuckernachweis ungeeignet. Am besten gären Zymin und *Levure de bière*, weniger gut *Cerevisine*, Roossche Tabletten, *Levurinose*, *Furunculine* und die *Reolkapseln*. In bezug auf die bakterizide Wirkung muß an erster Stelle das Zymin genannt werden, nächst dem die *Levure de bière*. Vom Standpunkt der therapeutischen Verwendbarkeit ist dasjenige Hefepräparat als das beste anzusehen, welches keine lebende Hefezellen mehr besitzt, dagegen bei geringem Wassergehalte die größte Gärkraft, bakterizide und verdauende Eigenschaften aufweist. Unter diesen Gesichtspunkten ist nach Verf. zweifellos Zymin das beste und empfehlenswerteste Präparat; von den übrigen käme allenfalls noch *Levure de bière* in Betracht.

Über eine neue Art der chinesischen Hefe, *Rhizopus chinensis* und *Rhizopus tritici* berichtete K. Saito¹. Beide Pilze wachsen in Würzelösungen und bringen darin alkoholische Gärung hervor. Dextrose, Maltose (?), Galactose, Saccharose, Laktose und Inulin werden wenig oder nicht vergoren. Stärke wird verzuckert. Bei der Gärung entsteht eine feste noch nicht untersuchte Säure.

1. Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. (2) XIII, 153.

Eine neue *Saccharomyceten*-Gattung hat H. Schiörming¹ in einer Erdprobe aufgefunden, die Chr. Hansen am St. Gotthardtunnel entnommen hatte. Er nannte die Gattung, die sich durch Sprossen- und Endsporenbildung kennzeichnet, wobei die Sporen mit zwei Membranen versehen sind, »*Saccharomycopsis*« und beschrieb zwei Arten: 1. *Saccharomycopsis guttulatus*. Bei den Sprossen der Sporen wird das Exosporium stets mit unregelmäßigen Rändern durchbrochen. Die Art findet sich im Verdauungskanale der Kaninchen und entwickelt sich auf mehreren künstlichen Nährböden wie auf weinsaurem Glyzerinagar. Sie invertiert Saccharose und vergärt Dextrose. 2. *Saccharomycopsis capsularis*. Bei ihm öffnet sich beim Sprossen das Exosporium in 2 Klappen von ungleicher Größe. Das Exosporium wird durch Schwefelsäure und die meisten anderen Mineralsäuren rosarot gefärbt. Die Optimumtemperatur der vegetativen Vermehrung ist 25–28° C., Maximum 35,5° C., Minimum 0,5° C. Die Optimumtemperatur der Sporenbildung ist 25–28° C., Maximum 35° C., Minimum 8° C. Der Pilz bildet schnell ein weißes, unebenes rauhes Häutchen, das auf festen Nährböden später schokoladenbraun gefärbt wird. Er vergärt Maltose, Dextrose, Lävulose und d-Galaktose, nicht aber l-Arabinose, Raffinose, Laktose und Saccharose. Er scheidet kein Invertin aus und entwickelt sich in Würze, Hefewasser oder in Hefewasser mit den erstgenannten Zuckerarten oder mit Dextrin und Mannit versetzt, ferner auf Würzelatine, Hefewassergelatine, Brot oder Reis.

Über Mutterkorn und die Bekämpfung desselben; von S. P. Fibrin². Verf. ist der Ansicht, daß das Mutterkorn wegen seiner Giftigkeit und raschen Vermehrung energisch zu bekämpfen ist. Zur Befreiung des Getreides von Mutterkorn genügen die mechanischen Vorrichtungen nicht, da dieselben aus dem Getreide nur diejenigen Verunreinigungen entfernen, welche sich in der Größe vom Getreide unterscheiden. Verf. empfiehlt die Methode von Krutschinski, welche darin besteht, daß das Getreide in eine Lösung von 1 Teil Salz auf 4 Teile Wasser gebracht wird, in welcher das Getreide untersinkt, das Mutterkorn jedoch wegen seines geringeren spezifischen Gewichtes an der Oberfläche schwimmt. Alsdann wird das Getreide gewaschen und getrocknet. Die Keimfähigkeit des Getreides wird dadurch nicht beeinträchtigt.

Secale cornutum. Caesar und Loretz³ fanden den Cornutinhalt in 24 Partien Mutterkorn nach der von G. Fromme⁴ angegebenen Methode zu 0,025 bis 0,414 %. Fromme änderte seine Methode wegen der Schwerlöslichkeit des Alkaloids (Cornutin oder Ergotinin) dahin ab, daß er auf 1 Teil Pulver 5 Teile Äther verwendete. Zur Klärung des Ätherauszuges wurde derselbe mit etwa 1 g Wasser und einer kleinen Messerspitze voll Magnesia carbonica kräftig durchgeschüttelt; schon nach kurzer Zeit wird die Flüssig-

1. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 64. 2. d. Pharm. Ztg. 1904, 838. 3. Caesar u. Loretz, Halle, Geschäftsbericht 1904, Sept. 4. Dies. Bericht 1902, 63.

keit dann blank, ein Zustand, der für die weitere Ausführung der Bestimmung notwendig ist, da auch nur schwach trübe Flüssigkeiten sehr zur Emulsionsbildung neigen.

Untersuchungen über die Bedeutung des Mutterkorns und seiner Präparate für die Geburtshilfe mit spezieller Berücksichtigung des Sphacelotoxins; von Palm¹. Verf. wies nach, daß das wirksame Prinzip des Mutterkorns und seiner verschiedenen, von ihm speziell geprüften Präparate (Cornutin-Kobert, Ergotin-Tanret, Cornutinum ergot.-Bombelon, Extr. Secalis cornuti Pharm. Germanica, Ergotin-Denzel, Extr. fluid. Secal. corn.-Schatz-Kohlmann, Secal. corn. dialys.-Golaz, Ergot. asept.-Parke Davis, Chrysotoxin und Secalintoxin-Jacoby) nur in dem in den einzelnen Präparaten vorhandenen Secalintoxin, bzw. Chrysotoxin, d. h. dem Sphacelotoxin beruht. Auf dem quantitativen Gehalt an dieser letztgenannten Substanz beruht die größere oder geringere Wirkung der genannten Präparate. Bei weitem am promptesten und kräftigsten wirken wegen ihrer chemischen Reinheit das Secalintoxin, bzw. Chrysotoxin, während das Extr. Secal. corn. fluid. Pharm. Germ. therapeutisch vollkommen wirkungslos ist. An Intensität in seiner physiologischen Wirkung kam bei Palms Versuchen das Kobertsche Cornutin dem Secalintoxin bzw. Chrysotoxin am nächsten, jedoch auch nicht etwa wegen seines Gehaltes an Cornutin, dem jegliche Krampfwirkung abgeht, sondern wegen der Anwesenheit von Sphacelotoxin. Palm verwandte daher bei seinen Experimenten an Säugetieren die leichtlösliche Natriumverbindung des Chrysotoxins, das Spasmotin, das wegen seiner gleichmäßigen Resorption eine genaue Dosierung möglich macht und bei rationeller subkutaner Anwendung reizlos vertragen wird. Auf Grund seines bei den Tierversuchen und bei zahlreichen, sorgfältig beobachteten, klinischen Versuchen gewonnenen Materials kann Palm die von Jacoby² vertretene Auffassung über die wirksamen Mutterkornbestandteile durchaus bestätigen und erblickt in dem *Spasmotin (Chrysotoxin-natrium)* ein die Mutterkornwirkung in der Form, wie man sie bisher in der Geburtshilfe therapeutisch verwirklicht hat, sicher und prompt hervorrufendes Präparat, das jedenfalls den sogenannten Cornutinpräparaten in seiner Wirkung mindestens gleichsteht, dieselben aber durch seine chemische Einheitlichkeit übertrifft und wegen der bei ihm möglichen, genauen Dosierung sogar geeignet sein dürfte, selbst in früheren Geburtsperioden und zur Geburts-erregung, ev. zur künstlichen Einleitung der Geburt bei lebender Frucht, Verwendung zu finden.

Die auf Heveaarten bisher beobachteten parasitischen Pilze, die den Kautschukulturen unter Umständen sehr gefährlich werden können, hat P. Hennings³ bestimmt und näher beschrieben. Es sind dies *Phyllachora Huberti* P. Henn., *Dothidella Ulei* n. sp.,

1. Arch. f. Gynäk. B. 77, H. 8; d. Dtsch. med. Wchschr. 1904, 561.

2. Dies. Bericht 1897, 117.

3. Notizbl. d. Berl. Botan. Gart. 1904, No. 84.

Aposphaeria Ulei n. sp., *Ophiobolus Heveae* P. Henn. n. sp. und *Parodiella melioloides* Berk. & Co. Bezüglich der näheren Beschreibung der einzelnen Parasiten sei auf die Originalmitteilung verwiesen.

Ein Feind der Safrankulturen. Die Safrankulturen bei Pithiviers in Frankreich haben so durch einen parasitischen Pilz, *Rhizoctonia violacea*, gelitten, daß man die Kulturen aufgegeben und an ihrer Stelle Spargelfelder angelegt hat. Von Interesse ist die Mitteilung von Delacroix¹, daß der Parasit auch diese, mit dem Safran lose verwandte Pflanze befallen hat. Als beste Gegenmittel haben sich Schwefelkohlenstoff und Formalin bewährt, wenn letzteres in Menge von 60 g auf 1 qm und in Tiefe von 35 cm in die befallene Erde gespritzt wurde.

Gentianaceae.

Verfälschtes Enzianpulver ist nach Angaben von Collins² in letzterer Zeit in größeren Mengen nach England importiert worden. Dasselbe zeigt normalen Aschegehalt, gutes Aussehen und guten Geruch, ließ aber bei der mikroskopischen Untersuchung deutlich eine Verfälschung mit Mandelschalen erkennen. Man kann letztere leicht durch Schütteln des Pulvers mit Wasser abscheiden. Das Enzianpulver schwimmt oben oder bleibt im Wasser verteilt, während die schwereren Mandelschalen sich schon nach 2—3 Minuten zu Boden setzen. Eine andere vom Verf. beobachtete Verfälschung bestand in gefärbten Fichtenspänen, die man durch 70 %igen Alkohol einigermaßen vom Enzianpulver trennen kann. Auch kieselensäurehaltige Fälschungsmittel sollen vorkommen. Jedenfalls zeigen diese Beobachtungen, daß die Aschebestimmung allein keinen Anhaltspunkt für die Echtheit solcher Drogen bietet. Mandelschalen z. B. zeigen 3,1—3,25 % Asche, Enzian 2,5—5 %.

Substitutionen von Enzianwurzel durch die Wurzeln von *Bryonia dioica* und *Laserpitium latifolium* sollen nach J. Hockauf³ in österreichischen Branntweindestillationen oft vorkommen. Aus diesen drastisch wirkenden Wurzeln bereitet man sogen. Enzianbittern. Verf. gab die anatomischen Merkmale mit verschiedenen Abbildungen, welche eine Unterscheidung der Wurzeln leicht ermöglichen. In früheren Zeiten wurden beide Wurzeln Enzian genannt und auch jetzt noch zum Teil so bezeichnet. Die Bryonianwurzel hieß früher Entwin oder Enzian und wird in Wien als Enzian verkauft; die Wurzel von *Laserpitium latifolium* ist als *Radix Gentianae albae* seu *Cervariae albae* früher in den Apotheken geführt worden und findet sich gegenwärtig als weißer Enzian in den Büchern.

Geraniaceae.

Pigment des Geraniums; von A. B. Griffiths⁴. Rote Ge-

1. Centralbl. f. Bakteriöl. II, XIII, 1904, 463.

2. Chem. and Drugg. 1904, No. 1258; d. Pharm. Ztg. 1904, 877.

3. Chem.-Ztg. 1904, 1086.

4. Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 8959.

raniumblüten wurden mit 90 %igem Weingeist ausgezogen, das Filtrat zur Trockne verdampft, mit absolutem Alkohol ausgezogen und der Auszug im Vakuum zur Trockne verdampft. Das kristallinische rote Pigment ist stickstofffrei und hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_6$. Versetzt man die heiße alkoholische Lösung des Pigments mit Kaliumacetat, so erhält man orangefarbene Prismen der Formel $C_{15}H_9O_6K_2$. — Durch Erhitzen des Pigments mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhält man das Acetylderivat $C_{15}H_9(C_2H_3O)O_6$, welches aus Methylalkohol in roten, bei 125° schmelzenden Nadeln kristallisiert.

Gramineae.

Zur Kenntnis des Roggenpollens und des darin enthaltenen Heufiebergiftes; von Kammann¹. Der lufttrockene Pollen enthält Wasser 10,18, organische Substanz 86,4, Asche 3,4 %. Von der organischen Substanz sind 3 % fett- und öartige Körper. Ferner finden sich Enzyme, und zwar proteolytische, diastatische und zuckerspaltende, 25 % Kohlehydrate, vorwiegend Stärke, 18 % stickstoffhaltige Substanzen nicht eiweißartiger Natur und 40 % Eiweißkörper. Diese werden am zweckmäßigsten durch 10-stündige Einwirkung einer 5 %igen Kochsalzlösung bei 37° extrahiert. An ihnen haftet das Toxin, und zwar speziell an den Albuminsubstanzen. Das Toxalbumin, als welches sich danach das Heufiebertoxin charakterisiert, ist gegen höhere Temperatur recht beständig. Bis zu 70° wird es kaum geschädigt, bei 90—100° tritt eine Abschwächung der Giftwirkung um etwa $\frac{1}{4}$ ein, und selbst stundenlanges Erhitzen auf 120° zerstört sie nicht völlig, es bedarf dazu vielmehr längerer Erhitzung auf 150°. Auch gegen Säuren ist das Toxalbumin sehr beständig, empfindlicher gegen Alkalien. Enzyme (Pepsin, Trypsin) bedingen wohl eine Abschwächung, vermögen aber nicht es vollständig zu zerstören.

Iridaceae.

Zu den Verfälschungen von Safran bemerkten Caesar und Loretz² folgendes: Abgesehen von dem bei der äußerlichen und mikroskopischen Besichtigung sowie bei dem Schütteln mit Wasser leicht festzustellenden Zusatz von abgeschnittenen Griffeln, gefärbten Calendulablüten, ist jetzt besonders die innere Beschreibung der Safrannarbe durch Imprägnierung mit Salzlösungen eine der beliebtesten und äußerlich nicht gleich wahrnehmbaren Art der Verfälschungen. Während der reine Natursafran nur einen Aschegehalt von 3,7—4,4 % im Trockenzustande ergab, lieferte ein durch sein schönes Aussehen bestechender, mit Glaubersalzlösung beschwerter Safran, welcher ebenfalls als reine Ware angeboten wurde,

1. Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1904, 846; d. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 138.
2. Caesar u. Loretz, Halle, Geschäftsbericht 1904, Sept.

einen Aschengehalt von 35,93 %, so daß also dem Safran reichlich 30 % Verfälschungsmittel einverleibt war. Äußerlich zeigte dieser Safran dabei eine geradezu bestechende leuchtende Farbe, und nur beim Anfühlen fiel die harte, spröde Beschaffenheit desselben auf. Die Veraschung des Safrans bietet, namentlich wenn derselbe mit Natriumsulfat oder Kaliumkarbonat verfälscht ist, große Schwierigkeiten. Es empfiehlt sich deshalb folgendes Verfahren: Etwa 0,5 bis 1 g zuvor zerschnittener Safran wird in einem mit etwa 2 g geglühtem Sande beschickten und tarierten Tiegel eingewogen, zur Bestimmung des Wassergehaltes über Schwefelsäure oder im Trockenschranke bei 100° getrocknet, dann mit einem dünnen Glasstabe vorsichtig mit dem Sande gemischt, durch Glühen verascht (event. unter Zuhilfenahme von etwas rauchender Salpetersäure und alsdann Oxalsäure) und gewogen. Bei einer Verfälschung des Safrans mit Sandelholz ist die Unterscheidung im mikroskopischen Bilde leicht, wenn das Pulvergemisch mit Wasser in der Weise ausgelaugt wird, das 0,1 g mit 10 g Wasser ausgewaschen, dieses abfiltriert und der Filterrückstand noch zweimal mit je 10 g Wasser nachgewaschen wird. *Crocus* erscheint dann unterm Mikroskop farblos, Sandelholz dagegen rot.

Verfälschter Safran; von H. John Henderson¹. Verf. warnt vor einem gegenwärtig in England von Spanien eingeführten Safran, der 17 % Feuchtigkeit und 25 % Asche enthält. Die Asche schmilzt leicht und besteht in der Hauptsache aus einem löslichen Kaliumsalz. In seinem Äußeren zeigt der Safran nichts Auffälliges, er zieht aber in hohem Grade Wasser an. Die verfälschte Ware wird in hermetisch verschlossenen Blechgefäßen in den Handel gebracht.

Fe(m)minell und Safranfälschung; von H. Schelenz². Verf. machte geschichtliche Angaben über Safran und seine Verfälschungen, namentlich über Feminell. Hierzu bemerkte O. Linde³ noch, daß es noch heute einen besonderen Handelsartikel Feminell gibt, welchen z. B. die Firma Caesar & Loretz in Halle führt und der zum Fälschen von Safran benutzt wird. Dieses Feminell besteht aus Calendulablüten, die nach einem besonderen Verfahren präpariert und gelb gefärbt sind. Diese Ware hat mit Safran eine derartige Ähnlichkeit, daß sie ohne weiteres, d. h. ohne Aufweichen in Wasser aus echtem Safran nicht herauszufinden ist. P. Süß⁴ stellte fest, daß der Farbstoff in dem Feminell der Firma Caesar & Loretz Methyloorange ist.

Neues Reagens auf Alkali und Säure. Die japanische Irisblüte (von *Iris Kaempferi* Horsf.) liefert durch Auskochen mit Wasser nach Osseoudowsky⁵ ein Extrakt von dunkelvioletter Färbung, das sich mit Mineralsäuren hellrot, mit organischen Säuren himbeerrot, mit anorganischen Alkalien smaragdgrün und mit organischen Alkalien hellgrün färben soll.

1. Chem. and Drugg. 1904, 883.

2. Pharm. Centralh. 1904, 683.

3. Ebenda 717.

4. Ebenda 800.

5. d. Chem. Centralbl. 1903, 1471.

Labiatae.

Über Goldmelisse. In der Nähe von Bern gehört unter dem Namen »Goldmelisse« eine der amerikanischen *Monarda*-Arten zum Volks-Arzneischatz. Es ist dies *Monarda didyma* L., eine Labiate, die im Typus sehr der *Salvia pratensis* ähnelt. Die Pflanze ist heimisch vom südlichen Canada bis nach Georgia hin; in der Schweiz wird die geringe, dort verbrauchte Menge »Goldmelisse« angebaut. Als wirksamer Bestandteil dieser Droge gilt, wie bei den anderen Verwandten ihres Genus, das ätherische Öl. Der Geruch des Krautes erinnert an Krauseminze oder Zitronelle (Bergamotte), nicht an Melisse, und verliert sich leicht bei längerer Aufbewahrung. Das Infusum schmeckt scharf gewürzhaft, etwas bitterlich. Die nicht leicht auffindbaren Öldrüsen der Blätter finden sich vorwiegend an der Unterseite der letzteren, nahe den Blattrippen und den Einbuchtungen der Zähne¹.

Lauraceae.

Entstehung und Verteilung des Kampfers im Kampherbaume hat Homi Shirasawa² studiert. Die Ergebnisse sind folgende: 1. Bei *Cinnamomum Camphora* F. Nees et Eberm. entstehen die Ölzellen schon früh, unmittelbar hinter dem Vegetationspunkte. 2. Der Inhalt der Ölzellen bei jüngeren Pflanzenorganen ist ätherisches Öl. 3. Dasselbe bildet sich in der »resinogenen Schicht« (Tschirch); die resinogene Masse bleibt lange in der Zelle erhalten. 4. Diese Masse wird in jüngeren Pflanzenorganen von dem ätherischen Öle durchtränkt, welches selten tropfenförmig vorkommt. 5. Öl und Masse sind in der tropischen Pflanze dichter und reichlicher als in der Treibhauspflanze vorhanden. 6. In Blättern ist das Sekret oft in beutelförmigen Häutchen anzutreffen. 7. Ältere Blätter enthalten mehr Öl als jüngere. 8. In altem Holze ist das Öl orange gefärbt, es verliert aber allmählich seine Farbe und geht in kristallinen Kampfer über. 9. Dieser Umwandlungsprozeß dauert einige Jahre. Daher ist in altem Holze die relative Menge von farblosem Öl und Kristallen viel größer als die von gelbem Öl. 10. Die zwischen dem Parenchym liegenden Ölzellen enthalten mehr farbloses Öl und Kristalle als die in anderen Geweben. 11. Kampfermassen in den Höhlungen und Spalten des Holzes alter Stämme sind sehr wahrscheinlich aus den Ölzellen dorthin übersublimiert (sekundäre Lagerstätte). 12. Bei der üblichen Kampfergewinnung destillieren das farblose Öl und der Kampfer verhältnismäßig leicht, während das gelbe Öl kaum hervortritt.

Der Aldehydgehalt verschiedener Zimtrinden, bestimmt nach dem von Hanus³ angegebenen Verfahren, zeigte sich nach den Helfenberger Annalen⁴ vorgenommenen Untersuchungen wie folgt: Cort. Cinnamomi Ceylanic. 2—2,037 ‰, Cort. Cinnamomi Cassiae

1. Journ. d. Pharm. v. Els.-Loth. 1904, 79.
Rep. 254.

3. Dies. Bericht 1903, 590.

2. Chem.-Ztg. 1903,
4. Helfenb. Annalen 1903.

1,711—1,736 %. Rohes Cassiaöl zeigte 85,1 und 86,05 % Aldehyd. Das Hanussche Verfahren hat sich als angenehm und sicher erwiesen.

Lichenes.

In Fortsetzung seiner Arbeit über die charakteristischen Bestandteile der Flechten brachte O. Hesse¹ neue Mitteilungen. *Evernia furfuracea* enthielt Atranosin, Evernursäure $C_{24}H_{26}O_9$ und in Spuren eine weitere Säure, die Furevernsäure, deren Formel wegen der geringen Menge noch nicht festgestellt werden konnte. *Ramalina farinacea*, von Weißtannen bei Wildbad gesammelt, enthielt neben d-Usminsäure eine eigene Säure, die Ramalinsäure $C_{30}H_{36}O_{15}$, welche kleine weiße, sehr bitter schmeckende Nadeln bildet. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich sofort mit gelber, nach wenigen Minuten blutroter Farbe. *Parmelia saxatilis*, auf Mauern im Rennbachtale bei Wildbad gesammelt, lieferte neben Atranosin und Protocetrarsäure eine eigentümliche Säure, die Saxatsäure $C_{25}H_{40}O_8$. Diese kristallisiert aus Aceton in farblosen, bei 115° schmelzenden Blättchen, ist in Alkohol, Äther, Aceton leicht, in Wasser nicht löslich. *Parmelia cetrata*, auf javanischen Chinarrinden gesammelt, enthält Cetratsäure $C_{29}H_{34}O_{14}$, die in kleinen, weißen, sechsseitigen Nadeln kristallisiert. — Aus *Parm. olivacea* wurden als neue Körper isoliert Olivacein $C_{17}H_{22}O_6 + H_2O$, welches sich durch wiederholte Umkristallisation aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle in farblosen, bei 156° schmelzenden Nadeln ausscheidet. Das Kristallwasser entweicht bei 100°. Ferner: Olivacearsäure $C_{17}H_{22}O_6$, welche metamer zum Olivacein ist. Sie ist ein Orcinderivat, wie ihre Spaltung mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure zeigt. *Porina glomerata*, von alten Tannen bei Wildbad, enthielt Porin (vielleicht? $C_{43}H_{70}O_{10}$), gelbliche mikroskopische Blättchen, die in Alkalilauge unlöslich sind und bei 166° schmelzen, ferner Porinin (C_8H_6O)_n, schöne farblose, bei 70—71° schmelzende Nadeln, und Porininsäure ($C_{11}H_{12}O_4$)₂ + H_2O , kleine, in Alkohol und Äther leicht lösliche Nadeln. Die alkoholische Lösung reagiert sauer.

Zur Chemie des Lackmusfarbstoffes; von H. Kunz-Krause². Verf. machte zunächst auf den Indigo, als einen nie fehlenden Bestandteil des Lackmusfarbstoffes aufmerksam; der Indigo scheidet sich aus einer alkoholischen Lackmuslösung allmählich ab. Ebenso, wie nun der Indigo durch alkalische Glykoselösung bei Luftabschluß entfärbt, und bei Luftzutritt wieder blau wird, so verliert auch Lackmuslösung beim Stehen unter Luftabschluß die Blaufärbung. Eine Lackmuslösung kann also nur bei Luftzutritt ihre tiefblaue Farbe bewahren, und muß daher in offenen Gefäßen aufbewahrt werden; um eine Zersetzung des Farbstoffes durch Schimmelpilze

1. Journ. prakt. Chem. 1903, 68.

2. Vortrag, geh. auf der Naturforscher-Vers. zu Breslau 1904; d. Pharm. Centralh. 1904, 764.

zu verhüten, empfiehlt Vortragender den Zusatz eines Körnchens Thymol.

Der Eisengehalt von Lichen islandicus wurde durch Baldoni¹ von neuem festgestellt, da diese Droge früher in Form einer Gelatine vielfach bei erschöpfenden Krankheiten zur Besserung der Ernährung gebraucht worden ist und die Frage gerechtfertigt erschien, ob der Gebrauch dieser Flechte vielleicht infolge eines höheren Gehaltes an Eisen in Form einer ferratinartigen Verbindung in manchen Fällen von darniederliegender Ernährung von Bedeutung sein könnte. Nach den bisher vorliegenden Analysen soll *Lichen islandicus* tatsächlich bedeutend mehr Eisen enthalten, als z. B. Spinat, dessen Eisengehalt von neueren Ärzten so sehr betont wird. Diese Angaben wurden von Baldoni bestätigt. Er fand im frischen Spinat 0,00196 % Eisen, in frischem *Lichen islandicus* 0,0176 % und in getrocknetem Spinat 0,0226 %, in getrocknetem Isländischen Moos (Wasserverlust ca. 11,5 %) dagegen 0,0198 %. Wenn der Eisengehalt des trocknen Isländischen Moores hinter dem des trocknen Spinats zurücksteht, so ist dabei natürlich der ganz bedeutend höhere Wassergehalt des Spinats in Betracht zu ziehen.

Über das Vorkommen von Orcin in Orseille-Flechten. Bisher nahm man an, daß sich freies Orcin in Flechten nur in einigen Arten der Gattung *Pertusaria* vorfände; als Verbindung und zwar in Form chromogener Ester ist es in einer Anzahl von Orseille-Flechten schon vielfach nachgewiesen worden. Da dem Vorkommen von freiem Orcin ein großes physiologisches Interesse bezüglich seiner Umwandlung in chromogene Ester zukommt, so suchte P. Ronceray² es auch in anderen Flechten als *Pertusaria* nachzuweisen. Es gelang ihm dies mit Hilfe einer Mischung von schwefliger Säure und Vanillin, die unter gewissen Vorsichtsmaßnahmen mit Orcin eine starke Rotfärbung gibt. Behandelt man Schnitte von Flechten (z. B. *Rocella*) mit Orcin lösenden Mitteln, wie Wasser, Alkohol, Äther, Benzin u. s. w., so läßt sich mit Vanillin und schwefliger Säure in den Schnitten kein Orcin nachweisen, während das Extraktionsmittel die Reaktion gibt. Zum Nachweis des Orcin bringt man die Schnitte in das Reagens; das Maximum der Färbung tritt nach 4—5 Minuten ein, um öfter über 1 Stunde anzuhalten. Ronceray konnte so das Orcin beobachten bei *Rocella Montagnei* Bel., *R. tinctoria* Ach., *Dendographa leucophaea* Darbish und anderen und zwar findet es sich hauptsächlich in den Fortpflanzungsorganen, den Apothecien, Spermatogonien und Soredien des Pilzes, während es in der Alge nur minimal vorkommt.

Liliaceae.

Über Curaçao-Aloë veröffentlichte L. van Itallie³ eine längere

1. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm. Bd. 52, Heft 1 u. 2; d. Pharm. Ztg. 1904, 958. 2. Bullet. des scienc. pharmacol. 1904, 193; d. Pharm. Centralh. 1904, 619. 3. Pharm. Weekbl. 1903, 1033; d. Pharm. Ztg. 1904, 60.

Abhandlung, die um so aktueller ist, als die Absicht besteht, Curacao-Aloë wieder in die neue Ausgabe der niederländischen Pharmakopöe aufzunehmen. Die Stammpflanze dieser im Handel unter obigem Namen nur wenig bekannten Aloësorte ist *Aloë vera* Linn. (= *Aloë vulgaris* Lam.). Der Autor machte ferner die Erfahrung, daß frischer Aloësaft nicht leicht verdirbt, sondern sogar mehrere Monate lang unverändert bleibt. Er besaß eine hellorange Farbe, war beinahe durchsichtig und roch stark nach Aloë. Den Bodensatz bildeten helle Kristalle, die leicht in Spiritus löslich, durch den Einfluß des Lichtes jedoch dunkler wurden und aus Aloë-Emodin bestanden. Der Saft reagierte sauer, hatte ein spez. Gewicht von 1,044 und besaß an festen Stoffen 12,99 %. Der Harzgehalt betrug 3,2 %. Mit Eisenchlorid entstand eine braunrote, mit 50 %iger Salpetersäure eine schöne kirschrote Färbung.

Über *Sansevieria Thyrsiflora* berichtete F. Davis¹. Es ist dies eine in Südafrika heimische Liliacee, deren Wurzel gegen Hämorrhoiden Anwendung findet. Die äußeren Schichten der Wurzel werden entfernt, während man das Wurzelfleisch kaut. Doch ist nur die frische Wurzel wirksam, die nach Verf. ein Glykosid enthält. Verf. glaubt, daß der durch 20 % Glycerin haltbar gemachte frische Saft der Wurzel sich als Arzneimittel gegen Hämorrhoiden wohl einführen ließe. Alkoholzusatz hebt die therapeutische Wirkung des Saftes auf.

Liquidambaraceae.

Storax von Burma: *Nan-ta-Yok*; von D. Hooper². Der von *Altingia excelsa* (Noronha) stammende Balsam wird in Burma seit alter Zeit als Räuchermittel sowie zu Heilzwecken verwendet. *Altingia excelsa* ist ein hoher Baum der Wälder des indischen Archipels, Burma, Assam, Bhután, der auch in China, auf Java, in Cochinchina, Neuguinea und auf den Sundainseln vorkommt. Proben des Balsams wurden bereits früher von Tschirch und von van Itallie untersucht. Verf. erhielt zwei Proben aus Süd-Tenerassim. I. Einen weichen, weißen Balsam, der anfänglich in seinem Äußeren frischem Honig ähnlich war, nach längerem Aufbewahren aber kristallinisch wurde und einen kräftigen Styrolgeruch besaß. Der Balsam zeigte den Schmelzpunkt 41° C., er gab beim Erwärmen auf dem Wasserbade 7,65 % flüchtige Substanzen, hauptsächlich ätherisches Öl ab. Die Säurezahl war = 24,96, die Verseifungszahl = 199,35, die Jodzahl = 57,3. Der Balsam bestand etwa zur Hälfte aus einem Ester der Zimtsäure, von der letzteren waren in dem Balsam 37 % enthalten. II. Einen dunkelbraunen, festen Balsam. Derselbe stellte eine harzige Masse vor, die sich in ein braunes, aromatisch nach Zimt riechendes Pulver verwandeln ließ. Nach dem Reinigen mit Alkohol enthielten zwei Muster noch 53,72 bzw. 54,70 % Harz, 19,09 bzw. 28,05 % organische, 22,24 bzw.

1. d. Pharm. Ztg. 1904, 706.

2. Agric. Ledger 1904, 115.

10,67 % anorganische Verunreinigungen, und 4,95 bzw. 6,58 % flüchtige Stoffe (ätherisches Öl). Das gereinigte Harz zeigte den Schmelzp. 68° C., es war durchscheinend, ambrafarbig, hatte den Geruch des Rohbalsams und löste sich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, teilweise auch in Essigäther, nur wenig in Petroläther. Die Bestimmung der chemischen Konstanten ergab:

	Säurezahl	Verseifungszahl	Jodzahl
Rohes Harz	52,48	130,10	41,07
Gereinigtes Harz	76,80	130,44	51,68.

Der braune Balsam enthält eine geringe Menge freier Zimtsäure, 9,7 % dieser Säure sind in Form eines Esters vorhanden. Nach Ansicht des Verf.s ist der weiße Balsam für Parfümeriezwecke sowie zur Darstellung von Zimtsäure verwendbar, während der braune Balsam sowohl als Parfüm wie auch als Räuchermittel benutzt werden kann. Beide Balsame haben einen angenehmeren Geruch als der Storax aus Kleinasien, sie sind aber in ihrer Zusammensetzung — wie schon von Tschirch und von van Itallie nachgewiesen wurde — vom echten Storax verschieden.

Loganiaceae.

Verteilung von Fett und Strychnin in Strychnossamen; von H. W. und S. C. Gadd¹. Die die Strychnossamen bedeckenden Haare sind besonders fettreich und relativ ärmer an Strychnin als der Embryo; das Fett läßt sich aus den Haaren durch 70 %igen Weingeist leichter ausziehen als aus den übrigen Samenteilchen. Es empfiehlt sich daher, zur Herstellung pharmazeutischer Präparate, geschälte Samen zu verwenden.

Zur *Bestimmung des Alkaloidgehaltes im Samen Strychni* empfiehlt A. Panchaud folgende Methode: 6 g feingepulverte Strychnossamen werden in einer Arzneiflasche (200 g fassend) mit 40 g Chloroform und 80 g Äther übergossen und während einer halben Stunde öfter umgeschüttelt; nach dieser Zeit gibt man 5 ccm 10-%iger Ammoniakflüssigkeit hinzu und läßt unter häufigem Umschütteln 2 Stunden stehen. Dann läßt man 10 Minuten ruhig absitzen und gießt 100 g der Lösung in ein 300 ccm fassendes Erlenmeyerkölbchen ab. Man destilliert auf 10 g ab, versetzt mit 10 ccm Wasser, 5 ccm Alkohol, 30 ccm Äther und 5 Tropfen Hämatoxylinlösung und titriert mit $\frac{1}{10}$ N-Salzsäure bis zur rotbraunen Färbung der wäßrigen Schicht, verschließt mit einem Korke und schüttelt tüchtig um. Dann verdünnt man mit 30 ccm Wasser und titriert nun unter häufigem kräftigen Schütteln, bis die wäßrige Schicht eine zitronengelbe Färbung angenommen hat und bis eine weitere Aufhellung bei weiterem Säurezusatz und Umschütteln nicht mehr eintritt. 1 ccm $\frac{1}{10}$ N-Säure entspricht 0,0364 g Alkaloid.

E. Léger² empfiehlt folgende zwei Methoden zur *Bestimmung*

1. Pharm. Journ. 1904, II, 246.

2. Journ. de Pharm. et de Chim. 1904, No. 10.

des Alkaloidgehaltes des Semen Strychni: 1. Man trocknet 0,5—1 g der feingepulverten Samen bei 100°, um den Wassergehalt zu bestimmen; andererseits bringt man soviel der gepulverten Strychnosamen als 12 g der bei 100° getrockneten Droge entsprechen in einer weithalsigen Flasche mit einer Mischung von 20 ccm Chloroform und 100 ccm Äther zusammen und schüttelt 5 Minuten lang durch. Dann fügt man 10 ccm 10 %ige Ammoniakflüssigkeit hinzu und läßt unter häufigem Umschütteln 3 Stunden lang ausziehen. Nach dem Absetzen filtriert man 80 ccm der Flüssigkeit, entsprechend 8 g der trocknen Droge, in einen Scheidetrichter und schüttelt dieselbe nach einander mit 25, 15 und 10 ccm einer Mischung von 2 ccm Salzsäure (1,17) und 48 ccm Wasser aus. In einem zweiten Scheidetrichter werden die vereinigten sauren Auszüge mit 50 ccm der obigen Ätherchloroformmischung und mit überschüssigem Ammoniak ausgeschüttelt, die wäßrige Flüssigkeit wird abgelassen und in dem ersten inzwischen gesäuberten Scheidetrichter nochmals mit 50 ccm Äther-Chloroform behandelt. Die wäßrige Lösung wird abgelassen, die Ätherlösungen werden alsdann zusammen mit 2 ccm destilliertem Wasser ausgeschüttelt, worauf das Letztere abgelassen wird. Aus einem tarierten Kölbchen wird auf dem Wasserbade der Chloroformäther abdestilliert und der Rückstand bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Die erhaltene Menge mit 12,5 multipliziert ergibt den Prozentgehalt. 2. An Stelle der Chloroform-Äthermischung kann man zum Extrahieren die Mischung von Prollius (4 ccm Ammoniak, 16 ccm absoluter Alkohol, 130 ccm Äther) verwenden und zwar auf 12 g trocknes Pulver 180 ccm derselben. Nach 12stündiger Mazeration werden 150 ccm abfiltriert und auf zweimal aus einem Kölbchen von ca. 125 ccm Inhalt abdestilliert. Wenn nichts mehr übergeht, wird das Kölbchen bis an den Hals in beinahe kochendes Wasser gebracht, um die Flüssigkeit völlig zu verjagen. Man trocknet dann ¼ Stunde im Trockenschrank bei 100° und beseitigt die letzten Spuren Feuchtigkeit mit Hilfe eines Luftstromes. Auf den trocknen Rückstand bringt man darauf 12 ccm einer Mischung aus 1 ccm Salzsäure und 14 ccm Wasser, verschließt das Kölbchen mit einem Gummistopfen und erwärmt auf dem Wasserbade, wobei die dickliche Masse schmilzt und die Alkaloide sich im angesäuerten Wasser lösen; ist die Mischung genügend erwärmt, so schüttelt man so heftig, daß sich die Harze beim Erkalten an den Wänden festsetzen. Nach dem Abkühlen filtriert man 10 ccm ab in einen Scheidetrichter, schüttelt mit 20 ccm Chloroform, 2 ccm Ammoniakflüssigkeit und 2 ccm Wasser kräftig aus, zieht die Chloroformlösung in einen zweiten Scheidetrichter ab, erschöpft die ammoniakalische Flüssigkeit durch zweimalige Behandlung mit je 20 ccm Chloroform, vereinigt die Chloroformlösungen in einem Scheidetrichter und schüttelt mit 2 ccm Wasser aus. Nach dem Absitzen filtriert man die Chloroformlösung durch ein kleines Filter, welches zuletzt mit Chloroform nachgewaschen wird und destilliert das Chloroform aus einem tarierten Kölbchen ab. Die zurückbleibenden Alkaloide werden bei

100° getrocknet und gewogen. Das erhaltene Gewicht gibt mit 12 multipliziert den Prozentgehalt an Alkaloiden.

In den *Ignatiusböhen*, den Samen von *Strychnos Ignatii*, fand Léger¹ nach dem ersten für Samen *Strychni* angegebenen Verfahren der Alkaloidbestimmung (s. oben) 2,5—3,2 % Alkaloide.

Über den Einfluß des Curare bei Tetanus (*Curaril*); von P. Bergall und Fr. Levy².

Lycopodiaceae.

»Künstliches« *Lycopodium*. Nach einer Mitteilung des New York Journal of Commerce soll zur Zeit in den Vereinigten Staaten unter dem Namen »Lycopodine« ein *Lycopodium*ersatz auf den Markt gebracht werden, der aus Talkum, Dextrin und einem harzartigen Pulver zusammengemischt ist. Das Pulver wird zur Hälfte des Preises von echtem *Lycopodium* verkauft und soll aus Europa stammen. Die Unterscheidung des Kunstprodukts von *Lycopodium* kann dem Apotheker nicht schwer fallen³.

Magnoliaceae.

Das giftige Prinzip der sogen. *Shikimfrüchte* von *Illicium religiosum*, der bekannten und gefürchteten Verwechslung von *Fructus Anisi stellati*, hat J. Honda⁴ in Form eines Alkaloids isoliert, welches er *Skimminin* nennt zum Unterschied des bereits bekannten, aber ungiftigen Glykosides Skimmin und dessen Zersetzungsproduktes Skimmetin. Das Skimminin bildet säulenförmige, in Wasser unlösliche, bei 175,5° schmelzende Kristalle, die in Chloroform, Alkohol und Methylalkohol ziemlich leicht, in Äther, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff dagegen schwer löslich sind. Die Formel des Skimminins lautet $C_{22}H_{29}N_3O_9$. Dasselbe bildet gut kristallisierende Salze, die mit den gebräuchlichen Alkaloidreagentien Niederschläge geben. Die Skimmininkristalle werden von konzentrierter Schwefelsäure mit bräunlich gelber Farbe klar aufgelöst, der Zusatz von Kaliumchloratkristallen ruft eine rotbraune Färbung hervor. Sie färben Fröhdesches Reagens zuerst grün, dann blau; eine Auflösung des Kaliumpermanganats in konzentrierter Schwefelsäure zuerst violett, dann gelbbraun; konzentrierte Salpetersäure zuerst gelb, dann orangerot.

Malpighiaceae.

Über die Wurzel von *Heteropteris pauciflora* Juss., eine neue Verfälschung der *Ipecacuanha*; von C. Mannich und W. Brandt⁵. Th. Peckolt in Rio gebührt das Verdienst, zuerst auf die Hete-

- | | | |
|--|---|------------------------------------|
| 1. Journ. de Pharm. et de Chim. 1904, No. 10. | 2. Therap. d. Gegenw. 1904, 398; Apoth.-Ztg. 1904, 710. | 3. Chem. and Drugg. 1904, II, 911. |
| 4. Arch. f. exp. Path. u. Pharm., Bd. 52, Heft 1 u. 2; d. Pharm. Ztg. 1904, 958. | 5. Ber. d. D. pharm. Ges. 1904, 297, 302. | |

ropteriswurzel als Verfälschung der *Ipecacuanha* hingewiesen zu haben. Die Wurzel stammt von *Heteropteris pauciflora* Juss. (Malpighiaceae), sie ist unverzweigt, ziemlich gewunden, querwulstig, deutlich längsgestreift, manchmal bis an den Holzkern aufgerissen, grau und zeigt auf dem Querschnitt eine weißliche, gegen das Kambium hin bräunliche Rinde, die von einem dunklen Kork umgeben ist, und ein gelbliches Holz. Der Querbruch ist feinkörnig und läßt viele glitzernde Pünktchen erkennen. Das Holz erscheint meist exzentrisch, besitzt eine Dicke von etwa 1 mm, während die Wurzel selbst etwa 4 mm dick ist. Die Droge schmeckt schwach bitterstiß und ist geruchlos. Im allgemeinen ist die Wurzel der echten *Ipecacuanha* äußerlich nicht unähnlich, jedoch ist letztere etwas bräunlicher, stärker geringelt, nicht längsstreifig, meist auch dünner. Auf dem Querschnitt sieht man bei der *Heteropteriswurzel* einen 6—10 reihigen Kork, dessen äußere Zelllagen große Mengen eines dunkelbraunen Farbstoffes enthalten. Vielfach sieht man größere oder kleinere abplitternde Korkschüppchen. Die Zellen der sehr unregelmäßig gebauten Mittelrinde erreichen eine sehr bedeutende Größe, sind teils isodiametrisch, teils radial, teils tangential gestreckt. Sie zeigen auch keine bestimmte Anordnung. Die Innenrinde ist ebenfalls ziemlich breit. Man sieht in ihr die Querschnitte der Siebröhren, Parenchym, Kambiform, sowie Kristalle und einen braunen Farbstoff führende Zellen. Kristallzellen und Farbstoffzellen kommen auch in der Mittelrinde vor. Ferner erkennt man in der Innenrinde die sekundären Markstrahlen. Ein schmales Kambium trennt die Rinde vom Holzkörper. Er zeigt auf dem Querschnitte radiale Anordnung. Man sieht die großen Gefäße und die sekundären Markstrahlen. Von der Endodermis ist nichts mehr zu sehen. Fast ebenso unregelmäßig wie auf dem Querschnitt liegen die Parenchymzellen auch auf dem Längsschnitt. Im Parenchym der Mittelrinde verstreut finden sich Farbstoffzellen und Calciumoxalat in großen Drusen. In der Innenrinde liegt das Oxalat hingegen in Kristallkammerfasern, welche die Siebröhren begleiten. Auch die Farbstoffzellen liegen meistens in Komplexen. Die Siebröhren sind stark gewunden und haben einfache Siebplatten. Man findet im Leptom außerdem viel Parenchym und Kambiform. Das Holz enthält Gefäße von teilweise beträchtlicher Weite (bis 70 μ), mit Hoftüpfeln versehen und mit ringförmiger Perforation. Die Gefäße sind von Tracheiden begleitet, denen die bei *Ipecacuanha* vorkommenden seitlichen Löcher fehlen. Ferner findet man Ersatzfasern, Fasern und Parenchym; also mit Spaltentüpfeln ausgestattete Zellformen. Von geformten Zellinhaltsstoffen ist nur Calciumoxalat zu erwähnen; Stärke fehlt vollständig. Dagegen ist in reichlicher Menge im Rindenparenchym ein anderer Nährstoff in Form von hyalinen Klumpen aufgespeichert. Er löst sich nicht in kaltem Wasser und in Alkohol, von Kalilauge wird er sofort und von Salzsäure langsam angegriffen. In warmem Wasser ist er löslich und kann aus dieser Lösung in Form von winzigen runden Kristallen durch Zusatz von absolutem Alkohol

wieder gefällt werden. Ein zweiter ungeformter Zellinhaltstoff sind die schon erwähnten braunen Farbstoffklumpen, sie färben sich mit Eisenchlorid sofort schwarz. Von der echten *Ipecacuanha* unterscheidet sich daher diese Wurzel in folgenden Punkten: Sie besitzt keine Stärke, keine Oxalatnadeln, sondern Drusen, besitzt Farbstoffzellen, im Holz echte Gefäße und größere Mengen Holzparenchym, das im Holz der *Ipecacuanha* nur selten auftritt, da hier die sekundären Markstrahlen, wenn man von solchen reden will, aus Ersatzfasern aufgebaut werden. Alkaloide fehlen der *Heteropteris*wurzel vollständig. Dagegen findet sich in geringer Menge ein in konzentrisch angeordneten Nadeln kristallisierender Körper vor, über den aus Mangel an Material genauere Mitteilungen erst später erfolgen können. Ferner sind kleine Mengen eines sich mit Eisenchlorid grün färbenden Gerbstoffes vorhanden und beträchtliche Mengen eines äußerlich der Stärke oder dem Dextrin ähnlichen, aber optisch linksdrehenden Kohlehydrates, das in trockenem Zustande der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ entspricht und bei der Hydrolyse nur Lävulose liefert. Mannich nennt dieses Kohlehydrat *Heteropterin*.

Melanthaceae.

Zur Bestimmung des Colchicins in Samen Colchici übergießt man nach Panchaud¹ 15 g gepulverte Colchicumsamen in einer Arzneiflasche mit 150 g Chloroform; nach 30 Minuten, während welcher Zeit häufig umgeschüttelt wird, gibt man 5 ccm Ammoniakflüssigkeit (10 %ig) hinzu und schüttelt während 30 Minuten häufig um. Alsdann filtriert man 100 g durch ein glattes Filter von 20 cm Durchmesser in einen Erlenmeyerkolben von 200 ccm Inhalt, indem man den Trichter bedeckt hält. Man destilliert die klare Lösung völlig trocken, nimmt mit 2 g Chloroform auf, fügt 2 g wasserfreien Äther hinzu, schwenkt um und versetzt mit 25 g Petroläther. Man filtriert den Niederschlag durch ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser ohne Rücksicht auf die im Kölbchen verbleibenden Flöckchen, spült das Filterchen mit Petroläther nach und läßt völlig abtropfen, setzt den Trichter auf das leere Kölbchen und übergießt den noch feuchten Niederschlag mit warmem Chloroform. Nachdem nun der Niederschlag in Lösung gegangen, spült man sorgfältig die Ränder des Filterchens einigemal mit Chloroform nach; alsdann destilliert man dasselbe ab, nimmt den Rückstand mit 20 Tropfen Chloroform auf, gibt 2 g Äther hinzu, schwenkt gut um und versetzt mit 30 g Petroläther. Man filtriert nun den Inhalt des Kölbchens durch ein gewogenes, glattes Filter von 8 cm Durchmesser. Haften Alkaloidflocken noch an den Wandungen des Kölbchens, so bringt man diese, nachdem der Kolbeninhalt filtriert wurde, durch 5 Tropfen Chloroform in Lösung, gibt 1 g Äther hinzu und versetzt mit 10 g Petroläther unter Um-

1. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1903, 573.

schwenken, filtriert durch dasselbe Filter, wäscht einmal den Kolben und Filter mit wenig Petroläther nach, läßt abtropfen, trocknet das Filter mit dem Inhalt bis zur Konstanz und wägt. Das Gewicht des Filterinhaltes mit 10 multipliziert gibt den Prozentgehalt der Samen an Colchicin an.

Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in Samen Sabadillae empfiehlt Panchaud¹ folgende Methode: 7 g feingepulverte Sabadillsamen wurden in einer Arzneiflasche mit 70 g Äther übergossen und während 1 Stunde öfters umgeschüttelt. Man fügt alsdann 7 ccm Ammoniakflüssigkeit (10 %ig) hinzu und schüttelt während 2 Stunden kräftig und häufig um. Man läßt nun noch eine Viertelstunde ruhig absetzen und gießt von der klaren ätherischen Lösung 50 g in einen 150 ccm fassenden Erlenmeyerkolben ab. Man verdampft die ätherische Lösung auf 20 g, gibt 5 ccm Alkohol, 10 ccm Wasser und 3 Tropfen Haematoxylinlösung hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ N-Salzsäure bis zur rotbraunen Färbung der wäßrigen Schicht. Nach kräftigem Durchschütteln verdünnt man mit 30 ccm Wasser und titriert so lange mit $\frac{1}{10}$ N-Salzsäure weiter, bis die wäßrige Schicht eine strohgelbe Färbung angenommen hat und auf weiteren Säurezusatz eine weitere Aufhellung nicht mehr stattfindet. 1 ccm $\frac{1}{10}$ N-Salzsäure entspricht 0,0625 g Alkaloid.

Die Bestandteile von Zygadenus venenosus und die pharmakologische Wirkung des wirksamen Prinzips; von M. Vejux-Tyrode². *Zygadenus venenosus* enthält einen wachsähnlichen Körper, eine kristallinische neutrale Substanz, ein Öl, einen Gummi und zwei Harze. Verf. beschrieb die Eigenschaften eines jeden dieser Bestandteile. Wenn mit Barytwasser oder Bleiacetat behandelt, ergibt das eine der Harze (Zygadinon) zwei Körper, nämlich: eine Base (Zygadinein) und eine Säure (Zygadininsäure). Zygadinon besitzt eine dem Veratrin ähnliche Wirkung auf das Herz und die Skelettmuskeln der Frösche. Bei Säugetieren verursacht es Speichelfluß, Erbrechen, Erschlaffung der Muskulatur, Verlangsamung der Atmung und Krämpfe. Das andere Harz ist minder wirksam.

Meliaceae.

Über das fette Öl von Melia Azedarach L. von G. Fendler und Speiser³. Verff. untersuchten einen Posten Früchte von *Melia Azedarach*, welche durch das kolonialwirtschaftliche Komitee von dem Biologisch-Landwirtschaftlichen Institut in Amani (Deutsch-Ostafrika) eingesandt waren zur Prüfung auf ihre Verwertbarkeit zur Ölgewinnung. Die Früchte waren braungelb bis rotbraun, stark runzelig, länglich rund. Die Länge betrug 10–15, der Durchmesser 8–12 mm. 100 Früchte wogen 47,5 g. In Wasser eingeweicht quollen dieselben bis zur Größe von kleinen Kirschen

1. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1908, 585.

2. Journ. of med. Research, Bd. XI, 399; d. Biochem. Centralbl. 1904, 38.

3. Apoth.-Ztg. 1904, 521.

auf. Das Fruchtfleisch umschließt ein außerordentlich hartes und festes Kerngehäuse, welches sich nur mit Mühe mittels eines Messers öffnen läßt. Dasselbe enthält gewöhnlich 5–6 Samen, von denen sich jeder in einer besonderen Abteilung befindet. Die Samen sind außen dunkelbraun, innen grünlich weiß, von ca. 6–8 mm Länge und 2,5–3 mm Durchmesser. Das Fruchtfleisch der trocknen Früchte macht 36,84 % des Gesamtgewichtes aus und enthält nur 2 % Ätherextrakt, kommt also zur Ölgewinnung nicht in Betracht, ebenfalls nicht das Kerngehäuse. Die etwa 18 % der Frucht ausmachenden Samen enthalten etwa 39 % Öl, auf die ganze Frucht berechnet gibt das einen Ölgehalt von 4,6 %. Verff. fanden folgende Konstanten des Öles: Spezifisches Gewicht (15°) 0,9253, Schmelzpunkt – 3°, Erstarrungspunkt gegen – 12° (bei – 18° ist das Öl noch nicht völlig fest). Säuregehalt 2,42, Verseifungszahl 191,5, Reichert-Meißsche Zahl 0,77, Jodzahl (nach Hübl) 135,6, Refraktometerzahl (im Zeißschen Butterrefraktometer) 65,1 bei 40°, Elaidinprobe trat nicht ein. Schmelzpunkt der Fettsäuren 22°, Erstarrungspunkt der Fettsäuren 19°. Als Speiseöl ist das Öl seines scharfen und unangenehmen Geschmacks wegen nicht zu verwenden.

Über die technische und medizinische Verwendung von *Melia Azedarach* schrieb E. de Wildenman¹. Der Baum, welcher bis 12 m hoch wird, ist wahrscheinlich im Himalaya einheimisch; er wird in den meisten Tropengegenden kultiviert. Die Rinde ist in den Vereinigten Staaten von Nordamerika officinell. Aus den Früchten lassen sich 50–60 % fettes Öl (Margosaöl) gewinnen; es soll antirheumatisch wirken. Die Früchte sollen giftig wirken, doch wird aus ihnen durch Gärung ein Branntwein gewonnen. Die Blätter werden von den Chinesen² gegen Hautkrankheiten angewandt; getrocknet und gepulvert dienen sie auch als Insektengpulver. Die Wurzelrinde soll in frischem Zustande stark wurmtreibend wirken; sie verursacht indessen gleichzeitig Erbrechen. Auf Fische wirkt sie betäubend. Sie enthält ein gelbliches Harz, »Azedarachsäure«, Gerbstoff, ein Saponin und einen Bitterstoff.

Mimosaceae.

Die oxydierende Wirkung des Gummi arabicum auf verschiedene Arzneimitteln, welche nach E. Bourquelots Arbeiten auf dem Vorhandensein einer Oxydase in demselben beruht, dürfte nach den nunmehr abgeschlossenen Versuchen desselben³ dazu führen, daß der Unverträglichkeit des Gummi arabicum auch vom praktischen Standpunkte aus besondere Aufmerksamkeit geschenkt wird. Daß Pyramidon mit Gummi arabicum eine blaue Färbung gibt, wurde ja schon von Tanzi⁴ beobachtet und von Bourquelot nur be-

1. Rev. Cult. colon. 1903, 13, 75.

2. Pharm. Journ. 1903, I, 755.

3. Journ. d. Pharm. et de Chim. 1904, 473 u. 524; d. Pharm. Ztg. 1904, 566.

4. Dies. Bericht 1902, 322.

stättigt. Letzterer fand aber weiter, daß auch Morphin durch das Gummi zu Oxymorphen oxydiert wird, welches sich in Form kleiner Kristalle ausscheidet. Ebenso wird die leichte Oxydation des Apomorphins durch Zusatz von Gummi arabicum sehr beschleunigt, wobei die bekannte Grünfärbung eintritt. Eserinlösungen, die sich nach Zusatz von wenig Essigsäure farblos halten, wurden durch das Gummi arabic. innerhalb einer halben Stunde rosenrot gefärbt. Das gleiche Verhalten zeigten angesäuerte Adrenalinlösungen, doch trat die oxydierende Wirkung auf Eserin und Adrenalin nicht ein, wenn der Gummischleim vorher auf 100° erhitzt worden war. Iso-barbaloin wird schnell rot gefärbt, auch das Barbaloin des Handels. Kaffeegerbsäure und Gallussäure werden braun gefärbt, Tanninlösungen erst gelblich, dann gelbgrün. Außer den genannten Verbindungen sind noch eine ganze Menge arzneilich wichtiger Körper mit Gummi arabicum unverträglich, z. B. Cresylol, Phenol, Pyrogallol, Naphthol, Guajakol, Eugenol, Vanillin und andere mehr und daneben natürlich auch eine Anzahl galenischer Präparate, die solche Körper oder ähnliche leicht oxydierbare Stoffe enthalten, wie z. B. die gerbstoffreichen Extrakte von Kola, Ratanhia, Viburnum prunifolium, sowie Extractum Rhei u. s. w.

Einen Ersatz für Kork soll das Holz einer Mimose liefern, die am Tschadsee entdeckt wurde. Der Baum erreicht eine Höhe von 13—16 Fuß, er hat einen ovalen Stammquerschnitt und große gelbe Blüten. Die Zweige sind denjenigen der Pappel sehr ähnlich, sie sind mit Dornen besetzt. Der Baum ist unter dem Namen Mareabaum bekannt. Sein Holz ist außerordentlich leicht, das spezifische Gewicht desselben ist viel geringer als das des Korkes¹.

Gerbstoffrinde aus Saipan (*Pithecolobium dulce*); von G. Fendler². Durch Reichel erhielt Verf. Rinde und Blätter eines in Saipan wachsenden Baumes, die zum Gerben benutzt werden. Nach den eingesandten Blättern ist es *Pithecolobium dulce*, ein zu den Mimosen gehöriger, ursprünglich aus Mexiko stammender Baum, der namentlich in Vorderindien als Heckenpflanze Verwendung findet. Der wässrige Auszug der Rinde wird durch verdünnte Eisenchloridlösung blaugrau gefällt. Die Rinde enthält rund 25 % Gerbstoff.

Myrtaceae.

Ölliefernde *Eucalyptus*-Arten. E. M. Holmes³ gab eine Übersicht über 109 im Museum der Englischen Pharmaceutical Society durch Herbarexemplare, Rinde, Holz und aus ihnen gewonnenes Öl belegte Arten der lediglich in Australien heimischen Gattung »*Eucalyptus*« an der Hand der Arbeiten von Baker und Smith. Die Einteilung der artenreichen Gattung geschah von Seiten dieser Forscher nach besonderen Gesichtspunkten, d. h. es

1. Durch Tropenpflanzer 1904, 522.

2. Tropenpflanzer 1904, 687.

3. The Pharmaceutic. Journ. 1904, 187.

wurde der chemische Charakter der von ihren Repräsentanten gelieferten Öle zur Einteilung benützt. Das Öl von Gruppe I enthält Pinen als Hauptbestandteil; ihre Arten sind ziemlich arm an ätherischem Öl; erwähnenswert sind *Eucalyptus laevopinea* mit 0,66 % linksdrehendem und *E. dextropinea* mit 0,8 % rechtsdrehendem Pinen. Gruppe II enthält Eukalyptol neben Pinen, z. B. *Eucalyptus quadrangulata* mit 0,68 % und *E. bosistoana* mit 0,96 % Öl. In Gruppe III ist das Öl noch reicher an Eukalyptol, außerdem enthält es Pinen oder Aromadendrol oder Phellandren. *Eucalyptus rostrata* var. *borealis* enthält 1,0 % Öl, *E. Smithii* 1,4 %, *E. pulverulenta* 2,2 % (zumeist Eukalyptol), *E. cordata* 2,3 %. Gruppe IV enthält weniger Eukalyptol, aber viel Pinen und Aromadendrol. *Eucalyptus risdoni* mit 1,4 % u. a. m. Gruppe V enthält Phellandren und andere Körper neben den von vorerwähnten; sie führt meist ölarme Arten. Gruppe VI enthält Piperiton, ein Keton von Pfefferminzgeruch. *Eucalyptus piperita* mit 0,62 % Öl; in diesem ist Eudesmol, das Stearopten des Eukalyptusöls, enthalten; *E. amygdalina* mit 3,3 % Öl. Gruppe VII enthält Arten, die mannigfach zusammengesetzte Öle führen, z. B. *Eucalyptus citriodora* mit 0,58 % Öl den Aldehyd Citronellal, was sie vielleicht befähigt, mit den Andropogongräsern zu konkurrieren, *E. apiculata* mit 0,3 %, es enthält Piperiton. *E. patentinervis* enthält Citral und einen unbekannten Alkohol. Wie aus diesen Ausführungen hervorgeht, ist eine große Mannigfaltigkeit in den Bestandteilen des Öles bei den einzelnen Arten vorhanden. Für die Praxis ergeben sich eine Anzahl Leitsätze aus diesen wissenschaftlichen Untersuchungen: Die Destillateure müssen öltreiche Arten verwenden und sind von den jeweils örtlichen vorherrschenden Arten abhängig. Bei einigen Arten enthalten die Blätter freie Säuren, was zu einem Angreifen der Eisenretorten und dunkelfarbigem Ölen führt; diese müssen einer oft mit Verlusten verbundenen Rektifikation unterworfen werden. Endlich sind Arten, die z. B. Baldriansäure führen, von der Produktion auszuschließen. Die am meisten technisch verwandten Eukalyptusarten sind: *Eucalyptus globulus* am häufigsten auf Tasmania und auch anderwärts, ferner *E. amygdalina* und *E. cineifolia*, *E. dumosa*, *E. oleosa*. Die drei letzteren Arten enthalten Kumin-aldehyd. Die Forderung eines spez. Gewichts von 0,91 für Eukalyptusöl, wie die Britische Pharmakopöe sie aufstellt, bedarf nach Ansicht der Autoren der Abänderung, da ein solches Öl 70 % Eukalyptol enthalten müßte, was im Handel kaum vorkommt.

Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in *Cortex Granati* schlug Panchoaud² folgende Methode vor: 10 g feingepulverte Granatbaumrinde werden in einer Arzneiflasche mit 120 g Äther übergossen und während 10 Minuten unter öfterem Umschütteln hingestellt. Man gibt alsdann 10 ccm Ammoniakflüssigkeit (10 %ig) hinzu und schüttelt kräftig um. Man läßt dann noch eine Stunde

1. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1908, 527.

stehen, während welcher Zeit man kräftig umschüttelt und läßt. nach dieser Zeit 10 Minuten lang absetzen. Man gießt nun soviel von der ätherischen Lösung in ein tariertes Kölbchen als noch klar abfließt. Man wägt und destilliert die Lösung auf 25 g ab, gibt 10 ccm Wasser hinzu und 5 ccm Alkohol, 10 Tropfen Haematoxylinlösung und titriert mit $\frac{1}{10}$ N-Salzsäure bis zur rotbraunen Färbung der wäßrigen Schicht, verschließt mit einem Kork und schüttelt kräftig um; man verdünnt nun mit 30 ccm Wasser und titriert unter häufigem Umschütteln bis die wäßrige Lösung eine zitronengelbe Färbung angenommen hat und eine weitere Aufhellung nach erneutem Säurezusatz und Umschütteln nicht mehr eintritt. 1 ccm $\frac{1}{10}$ N-Salzsäure entspricht 0,0295 g Alkaloid.

Über diese Bestimmungsmethode stellte G. Fromme¹ verschiedene Versuche an. Fromme schließt sich in Bezug auf den Ersatz der Natronlauge, welche nach D. A.-B. IV zuzusetzen ist, durch Ammoniak der Ansicht Panchauds nicht an. Die wesentlich höheren Resultate, wie sie nach der Methode von Panchaud gegenüber der Arzneibuchmethode erhalten wurden, glaubt Fromme auf das Vorhandensein von Ammoniak in der ätherischen Lösung zurückführen zu müssen. Aus weiteren von Fromme angestellten Versuchen geht das eine mit Bestimmtheit hervor, daß beim Abdestillieren des Äthers Alkaloid mit übergeht. Wenn also zum Ausschütteln der Rinde mit Äther Ammoniak verwendet und behufs Entfernung des letzteren ein Teil des Äthers abdestilliert wird, so geht ein Teil des Alkaloides durch Destillation verloren, ein Teil des Ammoniaks wird vielleicht im Rückstande zurückgehalten, jedenfalls also das Resultat beeinträchtigt. Wenn durch viele Versuche erwiesen wird, daß bei Verwendung von Natronlauge nur sehr geringe Mengen von Ammoniak oder immer nur bestimmte Mengen davon in die Analyse hineinkämen, so würde man unbedingt die Panchaudsche Methode oder auch die des D. A.-B. IV und diese nur mit der einzigen Änderung der Weglassung des Klärwassers, anwenden können event. unter Abzug eines gewissen Prozentsatzes Ammoniak von der gefundenen Alkaloidmenge. Vorläufig fehlt noch eine absolut zuverlässige Methode, da aber die Panchaudsche Methode die einfachste ist, so möchte Verf. sie, mit der Änderung, daß an Stelle von Ammoniak Natronlauge verwendet wird, empfehlen, bis eine bessere gefunden ist. Erwähnen möchte Verf. noch, daß eine Rinde, die er untersuchte und dem D. A.-B. IV bezüglich ihres Alkaloidgehaltes vollkommen entsprechend gefunden hatte, trotz Aufbewahrung in dichter Blechbüchse, nach einem Jahre weit unter dem normalen Gehalte an Alkaloiden aufwies. Die Flüchtigkeit der Alkaloiden muß also trotz ihrer hohen Siedepunkte eine ziemlich große sein, das geht auch aus Verf.s Beobachtungen bei der Destillation der ätherischen Auszüge hervor und findet überdies seine Bestätigung in der Tatsache, daß

1. Handelsbericht von Caesar u. Loretz, Halle, September 1904.

Rinden, die langes Lager gehabt haben, in ihrer Wirkung stark zurückgehen.

Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in *Cortex Granati* verfährt man nach Léger¹ folgendermaßen: Man bestimmt zunächst den Feuchtigkeitsgehalt durch Trocknen bei 100° und mischt eine 15 g bei 100° getrockneter Wurzel gleichkommende Menge der mittelfein gepulverten Droge mit 5 g Magnesiumoxyd und 10 ccm Wasser. Man läßt die Mischung im bedeckten Gefäß zwei Stunden stehen, fügt dann 150 ccm Chloroform hinzu und wägt den Kolben mit seinem Inhalt. Dann erhitzt man eine Stunde lang am Rückflußkühler, läßt erkalten und ergänzt mit Chloroform bis zum ursprünglichen Gewicht. Die gut durchgeschüttelte Mischung wird nun filtriert. Man sammelt 100 ccm Filtrat und destilliert 80 ccm ab. Der Rest wird in einen Stöpselballon gegeben, das Destillationsgefäß mit 40 ccm neutralem, wasserfreien Äther ausgespült und der Äther mit dem Chloroform vereinigt. Diese Chloroformäthermischung wird nun mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ N-Salzsäure und 20 ccm Wasser geschüttelt. Nach dem Absetzen läßt man die wässrige Schicht ab, schüttelt die Chloroformäthermischung noch zweimal mit 30 ccm Wasser und vereinigt die wäßrigen Flüssigkeiten. Dieselben werden dann mit einer 1 cm hohen Schicht neutralen, wasserhaltigen Äthers übergossen, mit 5 Tropfen alkoholischer Jodeosinlösung (0,2 %) versetzt und dann mit $\frac{1}{10}$ N-KOH, bis beim Schütteln die wäßrige Schicht schwach rosa erscheint. Zieht man die hierzu gebrauchten Kubikzentimeter KOH von den angewendeten 10 ccm $\frac{1}{10}$ N-Salzsäure ab, so erhält man die Anzahl Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ N-Salzsäure, die zur Bindung der in 10 g Granatrinde vorhanden gewesen Alkaloide notwendig waren. Diese Zahl gibt mit 0,1475 multipliziert den Prozentgehalt der Droge an Alkaloiden, der nach Léger nicht weniger als 0,25 % betragen soll. Das D. A.-B. IV verlangt bekanntlich ca. 0,4 %.

Psidium Guajava-(*Djamboe*-)Blätter; von A. Altan². Die Blätter enthielten 2,085 % Wasser; in 100 g der Trockensubstanz waren vorhanden: 3,15 Harz, 5,99 Fett, 0,365 flüchtiges Öl, 0,395 Chlorophyll, 9,15 Gerbstoff, 3,95 Asche, 77,0 Zellulose. — Das gereinigte und mit Tierkohle entfärbte Harz ist zitronengelb, riecht aromatisch und ist in Chloroform, Äther und Alkohol löslich. Es schmilzt bei 189°, Jodzahl = 115, Fettsäurezahl = 89, Verseifungszahl = 131. — Das Fett hat die Jodzahl 199, die Säurezahl 95 und die Verseifungszahl 137. — Das ätherische Öl hat ein spezifisches Gewicht von 1,069 und siedet bei 237°.

Ochoco-Nüsse werden nach E. M. Holmes³ aus Westafrika exportiert und stammen von *Ochocoa gabonensis* Pierre (*Scyphocephalum Ochocoa* nach Warburg). Die Pflanze ist eine Myrtacee. Die Früchte sind 1—1,5 engl. Zoll breit und $\frac{1}{2}$ — $\frac{5}{8}$ Zoll dick. In ihrem Aussehen erinnern sie an Arekanüsse. Sie liefern etwa 61 % Fett vom Schmp. 21°.

1. Journ. de Pharm. et de Chim. 1904, No. 7.
1904, 718.

2. Pharm. Post

3. Pharm. Journ. 1903, 713.

Myrsinaceae.

Aus dem Blattpulver von *Maesa pirifolia* Miqu. konnte W. G. Boorsma¹ einen Saponinkörper darstellen, der Schwefelsäurereaktion zeigte, nicht durch Bleizucker aus wässriger Lösung gefällt wurde, und in konzentrierten Lösungen mit Baryt einen in Wasser löslichen Niederschlag gab. In einer Verdünnung von 1:50 000 wirkte das Saponin noch merklich lösend auf Blutkörperchen, bei 1:100 000 nicht. Die Rinde von *Maesa pirifolia* ist gleichfalls saponinhaltig. Daneben kommt in Blatt und Rinde nur teilweise in wasserlöslicher Form eine Verbindung vor, die in Alkali mit orange Farbe sich löst, beim Kochen mit 10 %iger Salzsäure ein violettrotes Zersetzungsprodukt liefert, welch letzteres durch Natronlauge dunkelblaugrün gefärbt wird. Die Muttersubstanz scheint ein Chromoglykosid zu sein, wurde aber bis jetzt weder kristallinisch dargestellt, noch von Gerbstoff völlig befreit.

Orchidaceae.

Über Untersuchung von Java-Vanille berichtete M. Greshoff² in einer längeren Arbeit, die um so Interessanteres bietet, als nicht nur rein wissenschaftliche Untersuchungsmethoden wiedergegeben werden, sondern auch Ausführungen aus kommerziellen Kreisen den ihnen gebührenden Platz finden. Veranlaßt wurde die Erörterung dieser Frage durch ein Preisausschreiben der »Soekaboe-mische Landbouw Vereeniging«, der Vereinigung von Plantagenbesitzern in den Preanger-Regentschaften (West-Java), durch welches »die beste in Niederländisch-Indien erzeugte Vanille«, womit eine genaue Beschreibung der Gewinnungsmethode verbunden sein mußte, prämiert werden sollte. Die Beurteilung der Güte der eingesandten (15) Proben oblag nun in erster Linie dem Laboratorium des Kolonialmuseums, dann aber auch noch drei Handelsachverständigen, von denen einer der Pharmacie angehörte, die beiden anderen mit dem Import von Vanille schon jahrelang beschäftigte Handelsherren waren. Als Norm galt nun, daß als beste Vanille eine lange, gleichmäßige, braunschwarze, etwas elliptische, zart anzufühlende, saftige und wohlgefüllte (musreiche) Ware angesehen werden sollte, wobei das Vorhandensein von Warzen und länglichen Erhöhungen als Nachteil, das Vorkommen von Vanillinkristallen als Vorzug notiert wurde. Als beste Qualität wurde die von L. Hesterman in Tjisampora eingesandte Vanille, die obigen Anforderungen am meisten entsprach, bezeichnet, und da die zugleich mit angegebene Zubereitungsweise auch den Vorzug einer kurzen Beschreibung besitzt, so dürfte auch deren Wiedergabe des Interesses nicht ermangeln. »Da die Vanillefrucht, sobald sie reif ist, aufspringt, so muß sie kurz vor der Reife gepflückt werden; den richtigen Zeitpunkt erkennt man daran, daß sie am unteren

1. Bullet. de l'Institut. Botanique de Buitenzorg XXI, 29.

2. Pharm. Weekbl. 1903, 481; d. Pharm. Ztg. 1904, 59.

Ende anfängt, gelb zu werden. Wartet man länger, so erhält man eine nicht zu verwendende aufgesprungene Frucht. Dieselbe wird nun 10 Sekunden in kochendes Wasser eingetaucht, worauf eine Frucht nach der anderen sorgfältig mit Leinwand abgetrocknet wird. Man bringt sie dann unverzüglich auf Matten und mit einer wollenen Decke bedeckt an die Sonne und wendet sie im Laufe des Tages mehrmals um. Jeden Mittag wird die Vanille hereingebracht und noch warm in wollene Decken gewickelt abgehoben, wobei sie sich noch etwas erhitzt. Dies Verfahren wird täglich so lange wiederholt, bis die Vanille schön schwarz und trocken ist. Da die Dauer dieser Zubereitungsweise sehr von der Sonne und der Dicke der Frucht abhängt, hat man oft 6–10 Tage nötig, bis die Vanille ganz trocken ist. Man versteht hierunter ein völliges Entfernen der Wasserteilchen, wonach sich jedoch die Frucht immer noch weich anfühlen muß. Die Sortierung geschieht alsdann hauptsächlich nach der Länge; die Versendung erfolgt fünfzigstückweise in zugelöteten Blechdosen.

Heliotropinhaltige Vanille; von Fr. Göller¹. Verf. wies darauf hin, daß die Forderung des D. A.-B. IV »Vanille soll stark aromatisch riechen und schmecken« eine andere Fassung erhalten muß, da neuerdings wiederholt heliotropinhaltige Vanille im Handel vorkommt. Sie stammt von *Vanilla Pompona* und kommt zu uns unter dem Namen *Vanillon*, *Pompona-* oder *La Guayra-Vanille*, ist kürzer, breiter und dicker als die echte Vanille. Außer diesen, an ihrer abweichenden Gestalt leicht kenntlichen Früchten, kommen von Tahiti solche, die ebenso wie die echte Vanille aussehen, da sie gleichfalls von *Vanilla planifolia* abstammen, aber wie die *Vanillons* Heliotropin enthalten. Sie sind nur durch den ausgesprochen heliotropartigen Geruch von der echten Vanille zu unterscheiden.

Palmae.

Zur Bestimmung des *Arecolins* in *Semen Arecae* empfiehlt Panchaud² folgende Methode: 12 g feingepulverte Arecasamen wurden in einer Arzneiflasche mit 120 g Äther übergossen und unter öfterem Umschütteln während 15 Minuten hingestellt. Man fügt dann 10 ccm Ammoniakflüssigkeit (10 %ig) hinzu und läßt unter kräftigem und häufigem Umschütteln während einer Stunde stehen. Man läßt noch 5 Minuten absetzen, gießt 100 g in 300 ccm fassendes Erlenmeyerkölbchen und destilliert die ätherische Lösung auf ein Drittel des Volumens ab, fügt 10 ccm Wasser, 5 ccm Alkohol und 3 Tropfen Hämatoxylinlösung hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ N-Salzsäure bis zur rotbraunen Färbung der wäßrigen Schicht. Man verschließt mit einem Kork und schüttelt kräftig um. Man verdünnt alsdann mit 30 ccm Wasser und titriert unter häufigem Umschütteln des Kölbchens zu Ende, bis die wäßrige Schicht eine

1. Pharm. Centralh. 1904, 192.

2. Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. u. Chem. 1903, 534.

zitronengelbe Färbung angenommen hat, die auf weiteren Säurezusatz nicht heller wird. 1 ccm $\frac{1}{10}$ N-Salzsäure entspricht 0,0151 g Arecolin.

Pangiaceae.

Über die Bestandteile der Samen von *Taraktogenos Kurzii* (King), sowie über *Chaulmoogrinsäure*; von Power und Gornall¹. Das im Handel als *Chaulmoogra-Öl* vertriebene fette Öl stammt nicht von den Samen von *Gynocardia odorata* (nordöstliches Indien und Hinterindien), sondern von den Samen von *Taraktogenos Kurzii* (King), einer in Burmah wachsenden Pflanze. Die Samen dieser letzteren Pflanze geben unter starkem hydraulischem Druck ausgepreßt 31 % eines fetten Öles. Sowohl der Preßkuchen wie das Öl wurden untersucht. Preßkuchen: Das frische Material noch stark nach Blausäure. Wurde es jedoch auch nur verhältnismäßig kurze Zeit aufbewahrt, so entwickelte es keine Blausäure mehr. Durch Alkoholfällung wurde ein Enzym isoliert, welches Amygdalin und Kaliummyronat hydrolysierte. Durch Kochen wurde es zerstört. Reduktion Fehlingscher Lösung und ein bei 205° schmelzendes Osazon deuten darauf hin, daß die Blausäure an einen Zucker gebunden ist, jedoch hat bis jetzt weder diese Verbindung noch der Zucker isoliert werden können. Der alkoholische Auszug des Preßkuchens enthielt neben Ameisensäure und Essigsäure ein farbloses geruchloses, flüchtiges Öl $C_{18}H_{32}O_2$, welches eine doppelte Bindung enthält und wahrscheinlich entweder ein Diketon mit offener Kette oder ein zyklischer Ketoester ist. Das fette Öl (*Chaulmoogra-Öl*) gab bei der Verseifung Phytosterol, Glycerin und Fettsäuren. Aus dem Gemisch dieser letzteren wurde Palmitinsäure und eine neue, ungesättigte Säure $C_{18}H_{32}O_2$ isoliert, welche Verff. *Chaulmoogrinsäure* nennen. Außerdem sind noch niedrigere Homologe der Serie $C_nH_{2n-4}O_2$ vorhanden, teils mit offener Kette und 2 Doppelbindungen, teils zyklisch mit einer Doppelbindung. Die von anderen Beobachtern gefundenen Säuren konnten nicht isoliert werden. Die handelsmäßig vertriebene *Gynocardinsäure* (*gynocardi acid*) ist sicherlich nicht eine chemisch individuelle Substanz. Die *Chaulmoogrinsäure* ist eine einbasische Säure, in Wasser unlöslich, in Alkalien, Chloroform und Äther leicht löslich, kristallisierbar, optisch aktiv, sehr beständig und daher ohne Zersetzung destillierbar. Schmelzpunkt 68°. Die Säure wurde einer eingehenden chemischen Untersuchung unterworfen und zahlreiche Salze und Derivate derselben dargestellt. Einzelheiten sind im Original einzusehen. Sie enthält nur eine doppelte Bindung, wie aus der Dibromverbindung hervorgeht. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde ein Gemisch von Säuren erhalten, aus welchem Ameisensäure und 2 zweibasische Säuren, $C_{15}H_{28}(CO_2H)_2$ und $C_{15}H_{28}O(CO_2H)_2$, isoliert wurden. Diese Resultate und die molekulare magnetische Rotation

1. Trans. Chem. Soc., Bd. 85, 851; d. Biochem. Centralbl. 1904, 170.

des Chaulmoogrinsäure-Äthylesters deuten darauf hin, daß die Säure aus einem Ring und einer Allylgruppe konstituiert ist.

Papaveraceae.

Über den Bau des Stengels, der Wurzel und des Blattes von Eschscholtzia californica Cham. berichteten R. H. Denniston und H. J. Werner¹. Die Pflanze stellt einen 1—1½ Fuß hohen Strauch vor und wächst in Kalifornien, Mexiko und Südamerika in trockenem steinigem Boden. Sie wurde zuerst von Chamisso gesammelt und 1820 beschrieben. Von Interesse dürfte die von den beiden Autoren vorgenommene und durch treffliche Abbildungen näher erläuterte anatomische Untersuchung sein. 1. Wurzel: Dieselbe ist durchschnittlich 5 cm lang, 0,6 cm dick, fleischig, außen glatt und mit einigen wenigen Würzelchen besetzt. Der weißliche Querschnitt zeigt eine feste Struktur, das holzige Innere ist etwas dunkler als das umgebende Gewebe. Der Kork besteht aus mehreren Reihen dünnwandiger, langgestreckter, rechteckiger Zellen, 25—60 μ breit und 40—100 μ lang. Das Rindenparenchym zeigt dünnwandige, dicht zusammenliegende, unregelmäßige Zellen. Das Phloem läßt keine besonderen charakteristischen Merkmale erkennen. Das Cambium wird aus 1—2 Reihen unregelmäßiger Zellen gebildet, während die Markstrahlen 2—4 Zellreihen breit sind. Das Holzparenchym, das weitaus den größten Teil des Holzkörpers einnimmt, zeigt schmale, regelmäßige Zellen. Die dickwandigen und größtenteils getüpfelten Gefäße besaßen eine Größe von 250—300 μ . 2. Stengel: Charakteristisch ist hier die ziemlich dickwandige und mit zahlreichen Spaltöffnungen versehene Epidermis, deren Seitenwände erheblich dünner sind als die nach außen und innen liegenden Wände. 3. Blatt: Spaltöffnungen sind auf der Ober- und Unterseite gleichmäßig verteilt. Besondere Charakteristika sind nicht vorhanden. Das Palisadenparenchym besteht aus 3 Reihen ziemlich gleichmäßiger Zellen.

Über deutsches Opium; von H. Thoms². Versuche, in Deutschland Opium zu bauen, wurden früher schon mehrere Male unternommen, die Anbauversuche wurden aber nicht fortgesetzt, da dieselben unlohnend waren. Verf. stellte nun auf dem Grundstück des pharmazeutischen Institutes zu Dahlem Versuche in folgender Weise an: Er säete am 20. April 1904 weißsamigen Mohn, derselbe blühte weiß und blau, die Stengel erreichten eine Höhe von 1,10 m und einen Durchmesser von 1,7 cm, jeder Stengel gabelte sich in 3 Teile mit je einem Fruchtstand. Auf einem Quadratmeter entwickelten sich durchschnittlich 112 Mohnköpfe. Die unreifen Kapseln hatten einen Durchmesser von 3,5 cm bei 13—14 g Gewicht. Mitte Juli schritt er zur Opiumgewinnung. Gegen Mittag

1. Pharm. Archiv, Vol. 6, 1903, 113; d. Pharm. Ztg. 1904, 60.

2. Vortrag, geh. auf der Naturforscher-Vers. zu Breslau 1904; Apoth.-Ztg. 1904, 778.

wurden die Kapseln mit 12 je einen Zentimeter langen Schnitten, die unter sich etwa 4 mm entfernt waren, auf einer Seite versehen, ohne jedoch die Kapseln zu zerschneiden und die Samenentwicklung zu stören. Am nächsten Morgen wurde der ausgetretene Saft mit einem Messer vorsichtig abgekratzt und an der Luft getrocknet. Die einmal geritzten Kapseln wurden nun auf der anderen Seite geritzt und man erhielt wiederum fast gleichgroße Ausbeute an Opium. Verf. führte nun 3 genaue Versuche aus mit Berücksichtigung der Temperatur der betreffenden Tage und der zur Opiumgewinnung nötigen Arbeitszeit. 100 Mohnköpfe lieferten beim ersten Versuch 1,33 g lufttrockenes und 1,17 g exsikkatortrockenes Opium, beim zweiten Versuch 1,27 g lufttrockenes und 1,11 g exsikkatortrockenes Opium, beim dritten Versuch 1,23 g lufttrockenes und 1,07 g exsikkatortrockenes Opium. Die exsikkatortrockenen Präparate ließen sich leicht zerreiben und wurden zur Alkaloidbestimmung benutzt. Die Alkaloidbestimmung nach dem D. A.-B. IV ergab einen Morphingehalt von 6,7 %, ein Resultat, welches mit dem im Jahre 1829 von Biltz gefundenem merkwürdig übereinstimmte. Hingegen war der Gehalt an anderen Alkaloiden, namentlich an Narkotin, wesentlich geringer, was ja auch voraussehen war. Verf. will diese Versuche mit blausamigem Mohne in gleicher Weise ausführen. Zum Schlusse erwähnte Verf. noch, daß die Opiumkultur in Deutschland auch bei noch höherer Ausbeute nie eine lukrative werden kann.

Über die Opiumgewinnung in Deutschland ist O. Hesse¹ anderer Ansicht wie Thoms. Bei Anbauversuchen, die Biltz schon um 1830 in Erfurt gemacht hat, soll Opium mit 6,85—20 % Morphin erhalten worden sein. Auch in Baden und Württemberg wurden Mohnkulturen zu gedachtem Zwecke angelegt, die im Jahre 1871 anscheinend ihren Höhepunkt erreicht haben, denn auf einer Schwäbischen Industrieausstellung im Jahre 1871 seien 6 Proben württembergisches Opium ausgestellt gewesen. Auch die damalige Firma Friedr. Jobst in Feuerbach-Stuttgart erhielt damals größere Zusendungen von württembergischen Opium mit einem Morphin-gehalt von 13—15 %. Hesse ist der Ansicht, daß an manchen Orten Deutschlands die Opiumgewinnung recht wohl betrieben werden kann, wenn man dabei rationell verfährt; wenn man z. B. mit einem vom Verf. konstruierten Instrument die Mohnkapseln früh nach Sonnenaufgang mit zwei Schnitten versieht und schon nach 1—2 Stunden das ausgetretene Opium sammelt. Neben der Opiumgewinnung könne unbeschadet noch die Gewinnung von Mohnöl aus den Samen betrieben werden.

Einen ausführlichen Bericht über Opium brachte C. N. Peltriset², in welchem neben vielem bereits allgemein Bekanntem auch manches Neue, Interessante enthalten ist. Es wurden nacheinander in eingehender Weise Heimat, Kultur, Ernte, Zubereitung, Handel

1. Südd. Apoth. 1904, 82.

2. Bull. Sc. pharm. 1904, No. 8, 79; d. Pharm. Ztg. 1904, 1021.

und Gesetzgebung, sowie schließlich die Verwendungsweise des Opiums beschrieben. Letztere zerfällt in 3 Arten: 1. für pharmazeutische Zwecke, zu welchen durchschnittlich ein 10 % Morphin enthaltendes Opium gebraucht wird; 2. zum Rauchen, wozu das rohe Opium erst einer meist von jedem Raucher selbst vorgenommenen Prozedur unterworfen wird, wonach das Präparat noch einen Gehalt von 6 % Morphin besitzt; 3. zum Kauen oder Essen, zu welchem Zwecke kleine Pillen aus rohem Opium oder dem nach Art der Raucher hergestellten Präparat meistens in kaltem Tee konsumiert werden.

Nach einer Mitteilung von Saugon¹ wird in ganz Persien Opium gebaut. Die besten Sorten liefern Schiras, Yezel, Kermanschah, Ispahan und Kerman. Die Gesamtproduktion soll gegen 12000000 kg im Jahre betragen. Ein Hektar liefert 6 kg Opium und 1200—1500 kg Mohnköpfe.

Die Bestimmung von Morphin im Opium. P. L. Aslanoglou² empfiehlt folgendes Verfahren: 10 g des gut gemischten Opiums werden in einem Glasmörser nach und nach mit kleinen Mengen destilliertem Wasser, im ganzen 150 ccm, zerrieben, 12 Stunden bei Seite gestellt und sodann durch ein Doppelfilter filtriert. Der Rückstand ist nochmals mit 150 und 200 ccm Wasser zu behandeln und nach je einstündigem Stehen abzufiltrieren. Sämtliche Lösungen sind zu verdampfen. Der Rückstand ist in 75 ccm Wasser wieder zu lösen, die Lösung zu filtrieren und das Filter mit 25 ccm Wasser nachzuspülen. Zu der so gewonnenen 100 ccm Alkaloidlösung werden 25—30 ccm 94 %iger Alkohol zugesetzt, für $\frac{1}{2}$ Stunde gut gerührt, sodann 3—4 ccm 10 %iges Ammoniak (spez. Gew. 0,959) beigefügt, wiederum $\frac{1}{2}$ Stunde lang gerührt und 12 Stunden, aber nicht länger, in einer Flasche mit Glas- oder Gummistopfen absetzen lassen. Bei einem Morphinumgehalt von 11—13 % sollen 4—5 ccm Ammoniak genommen werden. Am besten verdünnt man von dem obigen filtrierten Extrakt eine sehr kleine Menge mit Wasser und titriert mit $\frac{1}{10}$ Normal-NH₃. Phenolphthalein als Indikator. Nach 12 Stunden wird die Flüssigkeit auf ein gewogenes Filter abgossen, das zurückgebliebene Morphinum mit 25 ccm Wasser auf das Filter gespült, mit weiteren 25 ccm Wasser gut gewaschen und bei 60° teilweise getrocknet. Hierauf wird das Morphinum mit reinem Äther gut gewaschen, anfangs bei 60° und später bei 75° 3—4 Stunden getrocknet und nach dem Abkühlen schnell gewogen. Bei der Berechnung muß die Stundenzahl von der Zeit des Zusatzes von Ammoniak bis zur Zeit des letzten Waschens, sowie die Tagestemperatur berücksichtigt werden. Die Löslichkeit des Morphiums steht in direktem Verhältnis zur Temperatur. Bei nachfolgender Berechnung sind 15° angenommen; die Stundenzahl muß mit dem Faktor 0,004583, gelöstes Morphinum in 100 ccm Wasser in einer Stunde, multipliziert werden. Für höhere

1. Rev. des Cult. colon. 1903, 13, 318.

2. Chem. News, Vol. 88, No. 2298, 1903, 286/7; d. Pharm. Ztg. 1904, 61.

Temperaturen ist der Faktor: 20° C.: 0,004910, 25° C.: 0,005237, 30° C.: 0,005564. Bei 100 ccm wässerigem Extrakt, 30 ccm Alkohol, 3—4 ccm Ammoniak und 50 ccm Waschwasser, im ganzen 184 ccm Flüssigkeit, nach 12stündigem Stehen bei 15° C. wäre der Ansatz: $\frac{184 \times 0,004583 \times 12}{100} = 0,10119264$.

Diese Menge

Morphium muß der durch Wägung in den 10 g Opium gefundenen zugerechnet werden.

Für die *Bestimmung des Morphingehaltes im Opium* haben Caesar u. Loretz bislang immer die von ihnen als die beste befundene, abgekürzte Helfenberger Methode bevorzugt, wobei sich allerdings gegenüber den nach der Methode des D. A.-B. IV ausgeführten Analysen und den Resultaten anderer Experten häufig nicht unerhebliche Differenzen ergeben haben. G. Fromme¹ gab auf Grund einer größeren Reihe von Kontrollversuchen nun folgende Aufklärung für diese Differenzen: »Die erste Veranlassung, bei der Morphinbestimmung von einem 24stündigen Stehenlassen der Opiumlösung mit Ammoniak und Äther ganz abzusehen, gab mir vor Jahren die Beobachtung, daß neben dem Morphin sich ein anderer Körper ausgeschieden hatte; es handelte sich damals um ein Lithiumsalz. Ich habe dann bei genauem Arbeiten nach dem abgekürzten Helfenberger Verfahren in den letzten abfiltrierten Flüssigkeiten, die ich aufbewahrt hatte, nach Tagesfrist sehr oft (nicht immer!) kristallinische Ausscheidungen beobachten können, die ein anderes Aussehen hatten, als die zuvor daraus abgeschiedenen Morphinkristalle. Wenn nach der D. A.-B. IV-Methode bei 24stündigem Stehenlassen neben diesen Morphinkristallen obige kristallinische Ausscheidungen vorhanden sind, so sind dieselben deutlich von dem Morphin zu unterscheiden. Diese bei Befolgung der Helfenberger Methode nach Entfernung des Morphins erhaltenen Ausscheidungen habe ich auf ihre Zusammensetzung geprüft und gefunden, daß sie aus mekonsaurem Calcium bestehen, Morphin und Narkotin waren in ihnen nicht nachzuweisen. Die Menge dieses ausgeschiedenen mekonsauren Calciums war je nach der Opiumsorte sehr verschieden und schwankte zwischen 0 und etwa 1½ %. Ich habe nie beobachtet, daß das nach zehnminütigem Schütteln erhaltene und abfiltrierte Morphin beim Verbrennen Asche hinterließ, andererseits entsprach die durch Wägung festgestellte Menge dieses Morphins genau der durch Titration erhaltenen, während dies sehr oft nicht der Fall war bei dem nach 24stündigem Stehenlassen erhaltenen Morphin — eben wegen seines Gehaltes an mekonsaurem Calcium.«

Zur Untersuchung des Opiums; von Rud. Heinke². Für die Aufnahme in die Arzneibücher schlägt Verf. folgende Untersuchungsmethode für Opium vor: 8 g mittelfeines Opiumpulver verreibt man mit 8 g Wasser so lange, bis eine gleichmäßig feine Masse ent-

1. Caesar u. Loretz, Halle, Herbstbericht 1904, 55.

2. Pharm. Post 1904, 49.

standen ist, verdünnt, spült mit Wasser in ein trockenes, gewogenes Kölbchen und bringt dessen Inhalt auf 80 g. Man läßt unter öfterem Umschütteln eine Stunde lang stehen und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 46 g des Filtrates versetzt man mit 2 g Natriumsalicylatlösung (1 — 2), schüttelt kräftig um und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 40 g dieses Filtrates, entsprechend 4 g Opium, mischt man in einem gewogenen Erlenmeyerkolben unter Umschwenken mit 10 g Essigäther, fügt 4 ccm n-Ammoniakflüssigkeit hinzu, schwenkt um, bis sich die Flüssigkeit geklärt hat, und läßt unter öfterem Umschütteln 24 Stunden bei 10—15° stehen. Hierauf bringt man die ätherische Schicht möglichst vollständig auf ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser, gibt ins Kölbchen nochmals 10 g Essigäther, schwenkt um und bringt zunächst wieder die ätherische Schicht auf das Filter. Nach dem Ablaufen dieser gießt man die wässrige Flüssigkeit ohne Rücksicht auf etwa in das Filter geratene Kristalle auf, wäscht sowohl das Kölbchen als auch das Filter zweimal mit je 5 ccm Wasser nach, das mit Essigäther gesättigt ist. Nachdem das Kölbchen gut abgelassen und das Filter vollständig abgetropft ist, trocknet man zunächst 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur, hierauf bei etwa 60°, bis das Filter ganz trocken geworden ist, bringt den Filterinhalt quantitativ ins Kölbchen und trocknet dieses bei 100° bis zur Gewichtskonstanz. Das Gewicht der ausgeschiedenen Morphinkristalle soll mindestens 0,40, höchstens 0,56 g betragen. Außerdem würde es sich empfehlen, eine Wassergehaltsbestimmung und die nachherige Veraschung der getrockneten Opiumprobe vorzuschreiben und endlich den Überschuß des ersten Filtrates bei der Morphinbestimmung zu einer Bestimmung des Extraktgehaltes des Opiums zu benutzen.

Zur Bestimmung des Morphin im Opium empfiehlt Ph. Schidrowitz¹ ein Verfahren, das sich auf die Methode des D. A. - B. IV stützt, aber einfacher und für Handelszwecke geeigneter erscheint. Die Resultate weichen allerdings von denen jener Methode wesentlich ab: 6 g vorher grob gepulvertes Opium werden in einer kleinen Porzellanschale abgewogen, mit 6 ccm destilliertem Wasser nach viertelstündigem Weichen mittels eines Achatpistills zu gleichförmiger, rahmiger Beschaffenheit verrieben und mit wenig Wasser in ein vorher tariertes 100 ccm-Kölbchen übergespült. Das Gesamtgewicht von Opium und Wasser wird auf 50 g gebracht, das Kölbchen verkorkt und nach 5 Min. langem Schütteln 1 Stunde stehen gelassen. Dann wird der Inhalt durch ein glattes Filter (10 cm Durchm.) in ein zweites, vorher tariertes 100 ccm-Erlenmeyer-Kölbchen filtriert und zwar genau 42 g. Dazu werden genau 2 g einer wässrigen Lösung, die 50 g salicylsaures Natrium in 100 ccm enthält, hinzugefügt, $\frac{1}{2}$ Min. geschüttelt und sofort filtriert. Zu 36 g des Filtrates werden 15 ccm Äther und nach 1—2 maligem Umdrehen des Kölbchens im Kreise 5,2 ccm Ammoniaklösung, bereitet

1. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 160.

aus 17 g Ammoniakflüssigkeit (0,960 spez. Gew.) und 83 g Wasser, hinzugefügt. Das Ganze wird 10 Min. lang kräftig geschüttelt und dann 24 Stunden bei 12° C. aufbewahrt. Dann gießt man möglichst viel von dem Äther durch ein 8 cm-Filter ab, setzt 15 ccm neuen Äther zu, schwenkt das Kölbchen rasch um und gießt wieder durch das Filter ab. Nun wird die ganze Flüssigkeit filtriert, wobei man die Kristalle möglichst im Kölbchen zurückbehält, sodann wird Kölbchen und Filter 3mal mit je 5 ccm äthergesättigtem Wasser ausgewaschen, wovon man allemal 3 ccm zum Ausspülen des Kölbchens benutzt. Das Filter mit Inhalt wird zwischen Filtrierpapier gelinde gepreßt und Filter und Kölbchen bei 55° C. im Ofen getrocknet. Es werden nun die Kristalle alle in das Kölbchen gebracht, in 25 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure gelöst und der Säureüberschuß mit $\frac{1}{10}$ Normal-Alkali und Methylorange zurücktitriert. Vorher wird die Flüssigkeit auf etwa 50 ccm verdünnt. Der Endpunkt wird am besten nach der Tropfmethode bestimmt. Der Gehalt an Morphin ergibt sich aus: $x \cdot 0,7575 + \frac{1}{15}(x \cdot 0,7575) = \%$ Morphin, wobei x = Anzahl ccm $\frac{1}{10}$ Normalsäure ist.

Eine Analyse französischen Opiums machten Lutz u. Guenot¹ und gelangten zu folgenden Resultaten: Wassergehalt 3,846 %, Asche 1,957 %, Morphin 2,414 %, Narkotin 0,109 %, Codeïn 2,815 %. Es ist an diesen Zahlen besonders auffallend der geringe Gehalt an Morphin sowie die immerhin beträchtliche Menge von Codeïn und Narkotin.

Verschiedene Muster persisches Opium unterzog J. Schindemeiser² einer Untersuchung, aus denen sich ergab, daß das persische Opium teilweise dem Smyrnaer Opium mit Berechtigung zur Seite gestellt werden kann. Untersucht wurden drei Proben aus Mesched, dieses Opium wird von den bucharischen Händlern als Rohopium bezeichnet, 4 Sorten aus Ispahan — Ispahanopium ist auf dem Kaukasus und in Buchara als das beste sehr begehrt —. Außerdem wurde eine Probe Tschakida, ein sogenanntes gekochtes Opium, seinem Äußeren nach dem chinesischen Tschandu ähnlich, geprüft. Bestimmt wurden der Morphingehalt nach der Methode des D. A.-B. IV und der Feuchtigkeitsgehalt, außerdem wurden sämtliche Sorten mikroskopisch geprüft. Meschedopium: Die in weißem Papier gewickelten Stangen waren graubraun, glatt, aber auf dem Bruch spröde und bröckelig, im Durchschnitt wogen sie 8—12 g; an Feuchtigkeit wurden 10—12 % gefunden. Morphin-gehalt berechnet auf Trockensubstanz war 6,85, 8,71, 5,90 %. Unter dem Mikroskop, nach dem Verfahren von Flückiger, oder in Chloralhydratlösung, konnten keine Stärkekörner, aber auch keine Kristalle gefunden werden. Ispahanopium: Das Gewicht der einzelnen Stangen lag bei 10—12 g, sie waren glatt, hellbraun und in weißem Papier gewickelt, im Bruch waren sie kleberig. An Feuchtigkeit wurde als Maximum 18 % gefunden. An Morphin wurde nach-

1. Bull. de So. Pharmacol. 1904, No. 4, 199; d. Pharm. Ztg. 1904, 682.

2. Apoth.-Ztg. 1904, 836.

gewiesen 15,30, 14,12, 19,05, 11,38 %. Bei der mikroskopischen Untersuchung konnten keine Stärke aber auch nur vereinzelte dunkle Kristalle und Gewebestücke konstatiert werden. Tschakida (gekochtes Opium): Es stellte ein flaches Brot im Gewicht von 60 g vor, war dunkelbraun fast schwarz gefärbt und wie es schien mit einem Fett abgerieben. In Wasser löste es sich fast ganz auf. Zu Pulver verrieben blieb es immer kleberig, an Feuchtigkeit wurden 22,5 % und an Morphin 0,38 % bestimmt. Im wasserunlöslichen Rückstande konnten keinerlei Stärke wohl aber Gewebestücke von der Mohnfrucht nachgewiesen werden. Kristalle waren im Tschakidapulver garnicht nachzuweisen. Nachdem sämtliche Opiumalkaloide durch mehrfaches Ausschütteln der ammoniakalischen wässerigen Lösung (aus Tschakidaopium) mit Äther und warmem Chloroform ausgezogen waren und der Farbstoff mit basischem Bleiacetat niedergeschlagen war, reduzierte die fast farblose Flüssigkeit, nach der Entfernung des überschüssigen Bleies mit schwefelsaurem Natrium, stark Fehlingsche Kupferlösung. Wahrscheinlich stellt das Tschakida eine Mischung von wenig Opium mit viel eingedicktem Weinmost vor. Derartige Fälschung von Opium mit Dicksäften aus Weinmost, Pfirsich- und Aprikosensaft soll auf dem Kaukasus sehr verbreitet sein, in Verfs. Besitz waren mehrere Proben von sogenanntem kaukasischen Opium, die so präpariert waren, zwei von ihnen enthielten 1,58–1,74 % Morphin, anfangs waren sie hellbraun gefärbt, dunkelten aber sehr bald nach.

Bestimmung des Codeingehaltes im Opium; von Charles E. Caspari¹. 50,0 g Opium werden mit Wasser völlig extrahiert, das wässerige Extrakt wird auf dem Wasserbade auf 250 ccm eingeeengt mit 5,0 g Baryumacetat versetzt und das Gemisch mit Wasser auf 700 ccm gebracht. Durch das Baryumacetat werden Mekonsäure und Harze ausgeschieden. Man filtriert, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser nach, dampft das Filtrat wieder ein, nachdem man weitere 5,0 g Baryumacetat zugesetzt hat, verdünnt wieder und filtriert. Diese Operation ist so oft zu wiederholen, als nach Zusatz von Baryumacetat beim Verdünnen mit Wasser noch ein Niederschlag hervorgerufen wird. Die dann eingeengte klare Lösung wird nun zur Abscheidung von Thebain, Papaverin und Narkotin mit 10 %iger Natronlauge in geringem Überschuß versetzt; Morphin, Codein und Narcein bleiben hierbei in Lösung. Die Lösung wird abfiltriert und der Rückstand mit Wasser nachgewaschen. Die vereinigten Flüssigkeiten säuert man mit verdünnter Salzsäure an, engt dieselben auf dem Wasserbade ein und fügt dann 2 %ige Ammoniakflüssigkeit in geringem Überschuß hinzu. Hierbei wird der größte Teil des Morphins ausgefällt, es wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, Filtrat und Waschwasser nach der Vereinigung abermals mit Salzsäure angesäuert und mit 2 %iger Ammoniakflüssigkeit übersättigt. Falls hierbei noch Morphin abgeschieden wird, muß die Operation in gleicher Weise

1. Pharm. Rev. 1904, 848.

wiederholt werden. Anderenfalls säuert man die klare Flüssigkeit mit Salzsäure an, dampft auf 75 ccm ein, macht mit 2 %iger Ammoniakflüssigkeit alkalisch und schüttelt mit Benzol aus. Das Benzol nimmt das Codein auf, nicht aber das Narcein. Der nach dem Verdampfen des Benzols verbliebene Rückstand kann zur Wägung gebracht werden, oder man bestimmt das Codein titrimetrisch, indem man es mit $\frac{1}{10}$ N-Schwefelsäure aufnimmt und mit $\frac{1}{10}$ N-Alkali unter Anwendung von Cochenille als Indikator zurücktitriert. Verf. fand auf diesem Wege in Proben von Smyrna-Opium 1,12 bis 1,33 % Codein. Erscheint auch ihm selbst seine Methode nicht ganz einwandfrei, so hält er doch die in der Literatur durchgängig zu findende Angabe, daß Opium 0,2 bis 0,6 % Codein enthalte, nicht für zutreffend, nachdem auch van der Wielen¹ in verschiedenen Opiumsorten einen Gehalt von 1,08 bzw. 1,29 und 1,51 % an Codein nachgewiesen hat.

Papayaceae.

Eine chemische und pharmakognostische Studie über *Carica Papaya* veröffentlichte Kilmer², die neben vielem bereits Bekannten auch manches Interessante bringt. Danach enthält *Carica Papaya* ein Glykosid, das *Caricin*, das in bemerkenswerter Menge in den Samen vorkommt und aus diesen durch Auskochen mit 75 % Alkohol, nachheriges Behandeln des Rückstandes mit Wasser, Zusatz von Baryumkarbonat, Abdampfen bis zur Extraktkonsistenz und nochmaliges Ausziehen mit heißem Alkohol gewonnen wird. Es ist dem Sinigrin ähnlich und wird wie dieses durch Myrosin gespalten, das gleichfalls in den Samen von *Carica Papaya* enthalten ist. Beide sind in den Samen dadurch isoliert, daß sich das Glykosid in der harten inneren Samenschale findet, während das Ferment in der gelatinösen, äußeren Schicht vorkommt; die Vereinigung beider kann durch Wasser bewirkt werden, wobei sich dann ätherisches Öl und Traubenzucker bildet. Aus den Blättern wurde ein Alkaloïd, das *Carpain*, isoliert. Es ist löslich in absolutem Alkohol und Amylalkohol, Chloroform, Benzin und in mit Salzsäure angesäuertem Wasser. Seiner physiologischen Wirkung nach ähnelt es dem Digitalin, indem es die Herztätigkeit beeinflusst. Im Handel existieren nun verschiedene Präparate unter diversen Namen, wie Papain, Papayotin, Caroid, Papoid u. s. w., die sämtlich das Ferment von *Carica Papaya* darstellen sollen. Eine diesbezügliche Untersuchung ergab jedoch, daß sie aus dem getrockneten und pulverisierten Milchsaff bestanden und nur ca. 20 % des Fermentes enthielten. Letzteres kann man rein aus diesen Präparaten gewinnen, wenn man sie mit Wasser extrahiert und dann mit Alkohol ausfällt. Zwar besitzt der getrocknete Milchsaff scheinbar eine stärkere, digestive Wirkung als das ge-

1. Dies. Bericht 1903, 340.

2. Les nouv. Remèd. 1904, 1; d. Pharm. Ztg. 1904, 257.

reinigte Ferment, jedoch nur zu Beginn der Einwirkung, die dann bald nachläßt, während das Ferment auch noch nach mehreren Stunden seine Wirkung zeigt. Bezüglich der übrigen, zum Teil noch recht interessanten Ausführungen sei auf den Originalartikel verwiesen.

Papilionaceae.

Perrédès und Frederick B. Power¹ haben die in ihrer Heimat — auf den Fidschi-Inseln, in Australien, Neukaledonien, Indien etc. — als Fischgift benutzte *Derris uliginosa* Benth. untersucht. Die Zweigrinde enthält ein Alkaloid. U. a. wurden auch ein in Chloroform lösliches Harz, sowie ein in Chloroform unlöslicher harzartiger Körper in der Pflanze aufgefunden. Das lösliche Harz ist jedenfalls der die Fische tötende Bestandteil.

Über einen neuen Kopal, geliefert von der Frucht von *Dipteryx odorata* Willd. (*Coumarouma odorata* Aublet) berichteten Ed. Heckel und F. Schlagdenhauffen². Das Produkt wird aus den Tonkabohnen extrahiert. Die Untersuchung führte zu folgenden Schlüssen: Die ganze Frucht von *Dipteryx odorata* des französischen Guayana enthält eine bedeutende Menge (16 g per 1000) eines Kopal, welcher mit den besten Handelssorten dieses Produkts verglichen werden kann. Chloroform scheint das einzige geeignete Mittel zu sein, um dieses Produkt aufzulösen und aus der Frucht zu extrahieren. Es gäbe Aussicht für die Auffindung desselben Produkts mit den gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften auch in der Rinde des Baumes, aus der es durch Incisionen erhalten werden könnte.

Fermentation der Indigopflanze; von C. Bergthell³. Wenn die Indigopflanzen zum Extrahieren des Farbstoffs mit Wasser behandelt werden, so tritt ein Gärungsprozeß auf. Derselbe beruht hauptsächlich auf der Wirkung eines in der Pflanzenzelle vorkommenden Enzymes, obwohl gleichzeitig in den wässerigen Auszügen der Pflanzen immer Bakterien vorhanden sind, welche imstande sind, die Gärung hervorzurufen. Durch die Wirkung des Enzyms auf ein in den Zellen enthaltenes Glykosid entsteht ein Körper, der sich bei Luftzutritt zu Indigotin oxydiert, und ein reduzierender Zucker wird freigemacht. Das Enzym scheint mit keinem der bisher bekannten Enzyme identisch zu sein, wird jedoch in der für diese Körper charakteristischen Weise durch Temperaturveränderungen, Säuren, Basen etc. beeinflusst. Eine Oxydase hat Verf. in der Indigopflanze bisher noch nicht nachweisen können.

Über Samen Jequirity; von Behrendt⁴. Verf. gab eine Zusammenstellung des über Samen Jequirity veröffentlichten Materials.

Untersuchung von Kino. Im Anschlusse an die seinerzeit von

1. Bull. de la Pharm. de Sud-Est 1903, 524.
colon. 1903, No. 127.

2. Rev. des Cult.

3. Journ. chem. Soc. 1904, 870; d. Biochem.

Centralbl. 1904.

4. Chem.-Ztg. 1903, 896.

Hooper¹ gefundenen Resultate berichtete E. White² über weitere diesbezügliche Arbeiten mit frischem Material, das in folgender Weise gesammelt worden war: Längs- und Querschnitte wurden in die Bäume gemacht und der nun während 24 Stunden austretende Saft in darunter angebrachten Bambusbehältern gesammelt. Der Saft wurde dann mit Wasser gekocht, mechanische Verunreinigungen entfernt und dann durch Abdampfen zur Konzentration gebracht. Auf diese Weise wird das Enzym, das als Ursache des Gelatinierens der Kinotinktur nachgewiesen worden war, zerstört und dieser eben genannte, in pharmazeutischen Kreisen sehr unangenehm empfundene Mißstand beseitigt. Mit älterem, nicht frischem Material verfuhr nun Autor auf folgende Weise, um eine haltbare Tinktur herzustellen: 2 Unzen Kino wurden mit 10 Unzen kochendem Wasser übergossen und 12 Stunden hindurch bei 100° C. im Sieden erhalten. Dann wurden nach dem Abkühlen 10 Unzen Alkohol hinzugefügt, die Tinktur 12 Stunden stehen gelassen und filtriert. Auf diese Weise wird eine stets haltbare Tinktur erzielt. Weiterhin angestellte Versuche, auch Kristalle von Kinogerbsäure zu erhalten, führten zu keinem Resultat.

Ein *neues Kino* gewannen Heckel und Schlagdenhauffen³ aus der Rinde von *Dipterix odorata* Willd. Verff. haben das rote Sekret, welches aus in die Rinde gemachte Einschnitte ausgetreten war, näher untersucht und gefunden, daß dasselbe mit kaum einer Ausnahme den bekannten Kinoarten gleicht.

Über die Argininbildung in den Keimpflanzen von *Lupinus luteus*; von E. Schulze⁴. Verff. hat nachgewiesen, daß die Keimpflanzen von *Lupinus luteus* weit reicher an Arginin sind, als diejenigen anderer Leguminosen, *Lupinus albus* u. a. In diesen tritt das Arginin in der ersten Keimungsperiode auf, um später an Menge bedeutend abzunehmen, bei *Lupinus luteus* dagegen bewahren die etiolierten Keimpflanzen bis zum Absterben einen hohen Gehalt an Arginin. Bei dieser Art wird nämlich, wie Verff. annimmt, das beim Eiweißzerfall entstandene Arginin entweder garnicht, oder doch nur sehr langsam umgewandelt, bei anderen Leguminosen dagegen unterliegt es einem schnellen Verbräuche. Verff. hat nun den Arginingehalt der Keimpflanzen von *Lupinus luteus* in ihren verschiedenen Entwicklungsperioden quantitativ bestimmt. Das Arginin wurde aus den Keimpflanzenextrakten durch Phosphorwolframsäure gefällt, aus dem Niederschlag nach der Kossel-Kutscherischen Methode isoliert und in das Nitrat übergeführt. Aus dem Gewicht des letzteren wurde der Arginingehalt des Untersuchungsobjektes berechnet. Es fand sich, daß die Argininbildung anfangs stark war, später aber langsamer vor sich ging. Da die Untersuchungen des Eiweißzerfalles das gleiche Resultat ergeben, so geht aus den Beobachtungen des Verff.s hervor, daß die Bildung des

1. Dies. Bericht 1903, 88. 2. The Chemist and Druggist 1903, 800;
d. Pharm. Ztg. 1904, 59. 3. Compt. rend. 138, 480. 4. Ber. d. D.
botan. Ges. 22, 381.

Arginins mit dem Eiweißzerfall gleichen Schritt hält. Über die Umsetzung der Eiweißstoffe bei der Keimung äußert sich Verf. in folgenden Worten: »Wenn während der Keimung Eiweißstoffe durch proteolytische Enzyme (Proteasen) zersetzt werden, so kann dies in der Weise geschehen, daß zunächst Albumosen und Peptone entstehen, und daß diese später nach und nach, aber nicht vollständig, in die kristallinen Endprodukte der Spaltung zerfallen; das vorhandene Enzym kann also etwa wie Trypsin wirken. In den Keimpflanzen von *Lupinus luteus* scheint aber ein Enzym vorhanden zu sein, welches die Eiweißstoffe rasch in die kristallinen Endprodukte spaltet. Dieses Enzym ist vielleicht dem im Tierkörper aufgefundenen Erepsin an die Seite zu stellen.«

Zur Entbitterung der *Lupinensamen* hat P. Soltsien¹ die Anwendung von Kalkwasser empfohlen und zwar zunächst bei gewöhnlicher Temperatur. Später machte er jedoch die Erfahrung, daß es bisweilen bei gewissen Lupinen nicht genügt, sondern daß eine Erwärmung stattfinden muß, wenn die Entbitterung vollständig sein soll. Dabei hat sich gezeigt, daß das Fortschreiten der Entbitterung sich schon äußerlich dadurch bemerkbar macht, daß bei gleich gutem Fernhalten der atmosphärischen Kohlensäure diejenigen Lupinen das Kalkwasser am schnellsten neutralisieren, bei welchen die Entbitterung normal vor sich geht. Der erste Kalkwasseraufguß muß sehr bald seine alkalische Reaktion verlieren; sonst erhält man kein gutes Resultat. Nach dreimaligem Kalkwasseraufguß erhält man dauernde alkalische Reaktion. Weiter hat Verf. die Beobachtung gemacht, daß sich gewisse Lupinenarten schon durch längeres Auslaugen mit Wasser entbittern lassen. Da das auch in ganz kalkarmen Gegenden der Fall ist, so vermutete er, daß ein Magnesiumgehalt des Wassers dabei im Spiele ist. Tatsächlich waren die verwendeten Wässer magnesiareich und es gelang auch die Entbitterung von Lupinen durch eine Lösung von doppeltkohlensaurer Magnesia.

Balsamum peruvianum. Perubalsam hat nach G. Weigel² im Vergleich zu früheren Zeiten an Qualität eingebüßt. Während vor wenigen Jahren Balsame mit dem spez. Gewicht von 1,135 bis 1,145 und einem Gehalt von 60–70 % Cinnamein gewöhnliche Erscheinungen waren, ist jetzt ein Balsam mit 60–62 % schon als Seltenheit zu bezeichnen. Der Rückgang des Gehaltes an Cinnamein mag mit der Gewinnung des Balsams zusammenhängen, indem man jetzt die Bäume mehr anschwelt, um größere Ausbeute zu erzielen, oder aber den durch Auskochen der Rinde erhaltenen, minderwertigen Balsam darunter mischt; vielleicht macht man auch schon im Produktionslande Zusätze von Benzoe, Tolubalsam u. dergl. Verf. untersuchte im vergangenen Jahre etwa 70 Proben verschiedener Partien Perubalsam auf Cinnamein, dessen Gehalt zwischen 51 und 64 % schwankte, durchschnittlich aber nur 57–59 % betrug. Die Balsame unter 56 % Cinnamein waren größtenteils

1. Chem.-Ztg. 1904, 889.

2. Pharm. Centralh. 1904, 111.

verfälscht, einige ließen direkt Geruch nach Tolubalsam oder Benzoë erkennen. Das spez. Gewicht war recht bedeutenden Schwankungen unterworfen und zwar von 1,1435—1,1650. Auffällig dabei ist, daß als naturell eingeführte Balsame mit nachweislich 58 % Cinnamein ein höheres spez. Gewicht als 1,15 zeigten, so z. B. 1,154. Das Arzneibuch wird sich daher früher oder später dazu entschließen müssen, die zulässige Grenze des spez. Gewichts nach oben zu erweitern; es wäre bei einem Mindestgehalt von 56 % Cinnamein, wie es das D. A.-B. IV vorschreibt, z. Z. angebrachter, anstelle von 1,14—1,15 besser 1,145—1,155 zu fordern.

Die Bestandteile des weißen Perubalsams, den Gehe & Cie.¹ näher untersuchten und beschrieben und der bald darauf von Thoms und Biltz² einer eingehenden chemischen Untersuchung unterworfen wurde, sind durch letztere beiden Autoren nun endgültig festgestellt worden³. Es wurden daraus isoliert und in der Originalarbeit näher charakterisiert: Myroxocerin, freie Zimtsäure, ein kristallisierter Körper (F. P. 270°), Myroxol, sowie mit Zimtsäure veresterter Zimt- und Phenylpropylalkohol; außerdem ist die Anwesenheit eines Kohlenwasserstoffs sehr wahrscheinlich. Benzylalkohol und Peruviol, wichtige Bestandteile des schwarzen Perubalsams, wurden im weißen Perubalsam nicht gefunden.

Einen künstlichen Perubalsam stellten Gebr. Evers⁴ in Düsseldorf-Reisholz nach einem patentierten Verfahren dar. Zu diesem Zwecke werden gereinigtem Storax Zimt- oder Benzoësäureester zugesetzt. Außerdem werden geeignete Gummiharze oder zähflüssige Balsame in entsprechenden Mengen aromatischer Ester gelöst und zugemischt, so daß der Gesamtgehalt an letzteren 60 % beträgt. Ein Erwärmen auf 80—100° C. fördert das Aroma, welches dem des Perubalsam ähnlich ist und nach längerem Lagern noch gewinnen soll. Der so erhaltene Balsam ist dunkelbraun, in dünner Schicht klar mischbar und von scharf kratzendem, bitterlichem Geschmack. An der Luft trocknet er nicht ein und hat ein spez. Gewicht von 1,145. Werden 10 Tropfen Balsam mit 20 Tropfen Schwefelsäure verrieben, so entsteht eine zähe Masse, die nach einigen Minuten, mit kaltem Wasser übergossen, auf der Oberfläche violett gefärbt erscheint und nach dem Auswaschen mit Wasser zerbröckelt werden kann. 1 g Balsam verbraucht zum Verseifen 10,8 ccm $\frac{1}{2}$ -normale alkoholische Kalilauge. 2,5 g Balsam, mit je 5 ccm Wasser und Natronlauge vermischt, geben an Äther beim Ausschütteln 1,547 g Extrakt ab. Das Ätherextrakt verbraucht zum Verseifen 12,3 ccm $\frac{1}{2}$ -normale alkoholische Kalilauge.

Zu diesem künstlichen Perubalsam bemerkten Caesar und Loretz⁵, daß, wenn derselbe auch den im D. A.-B. IV vorge-

1. Dies. Bericht 1902, 89.

2. Ebenda 90.

3. Ztschr. d. österr. Apoth.-Ver. 1904, No. 37; d. Pharm. Ztg. 1904, 884.

4. Pharm. Ztg. 1904, 525.

5. Caesar u. Loretz, Halle, Geschäftsbericht 1904, September.

schriebenen Prüfungsvorschriften entspricht, derselbe sich doch hinsichtlich seines deutlichen Styraxgeruches sehr vom natürlichen Perubalsam unterscheidet. Dann ergibt das Kunstprodukt bei der Salpetersäureprobe, auch in Mischungen, nicht die bei dem reinen Naturbalsam zu beobachtende Gelbfärbung, sondern eine deutliche Grünfärbung.

In den Samen von *Phaseolus lunatus* von Mauritius wurde ein Glykosid aufgefunden, welches beim Kochen mit verdünnten Säuren oder beim Behandeln mit Emulsin neben Aceton und Glykose Blausäure liefert¹. Letztere macht sich auch beim Anreiben der Samen mit Wasser bemerkbar. In den hellbraun gefärbten Samen wurden 0,04, in den purpurroten 0,08 % Blausäure gefunden. Das aus den Samen isolierte Ferment wirkt auf Amygdalin und Salicin wie Emulsin und ist wahrscheinlich mit diesem identisch.

Über die physiologische Wirkung von *Matrin*, einem Bestandteil von *Sophora angustifolia*; von Ishizaka². Die Wurzel von *Sophora angustifolia* (Papilionaceae) wurde in der chinesischen Medizin gegen Dysenterie und Typhus benutzt. Nagai stellte daraus einen kristallinischen Körper von der Formel $C_{15}H_{11}N_2O$ dar. Verf. untersuchte die Wirkung dieser Substanz bei Fröschen, Hunden und Kaninchen und fand Abnahme der Atemfrequenz bis zum Stillstand, Trägheit der Bewegung, dann Zuckungen und Krämpfe; ferner Blutdrucksteigerungen unabhängig von Krämpfen. Die letale Dosis beträgt bei subkutaner Injektion für Kaninchen und Hunde 0,3 g pro Kilo Körpergewicht.

Sophorin, das Rhamnosid von *Sophora Japonica*. Das Sophorin wurde von D. H. Brauns³ aus den chinesischen Gelbbeeren durch Auskochen mit heißem Wasser dargestellt und durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Es entsprach bei 110° C, getrocknet der Formel: $C_{27}H_{30}O_{16}$. Bei der Spaltung durch Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure wurden 50,13 — 49,23 — 48,91 % *Sophoretin* erhalten, während 49,5 % berechnet waren. Mit Hilfe des Acetylderivates des Sophoretin konnte seine Identität mit Quercetin nachgewiesen werden. Bei der Spaltung des Sophorin entsteht gleichzeitig ein Molekül Rhamnose (bestimmt durch Überführung in Methylfurfurol) und ein Molekül Glykose. Die Glykose wurde durch das Phenylhydrazon und das hieraus mit Hilfe von Formaldehyd dargestellte Glykoseanhydrid identifiziert. Zur weiteren Identifizierung der Glykose wurde die Chlornatriumverbindung herangezogen. Durch Vergleichung mit der Chlornatriumverbindung von reiner Glykose hinsichtlich des Schmelzpunktes (158°), des Kristallwassers und der spezifischen Drehung konnte die Glykose mit Sicherheit als solche erkannt werden.

Über das Vorkommen und den Nachweis des Kumarins in der Tonkabohne; von Eman. Senft⁴. In der Fruchtschale von

1. Bd. of Trade Journ. 1903, Octob. 15.
1904, 1599. 3. Archiv der Pharm. 1904, 547.

2. Dtsch. med. Wchschr.
4. Pharm. Praxis 1904, 77.

Dipterix odorata Willd. ist kein Kumin enthalten. Dieses ist in dem Inhalte der Gewebszellen der Keimblätter im fetten Öle gelöst, ohne in bestimmten Zellen lokalisiert zu sein. Der Gehalt der einzelnen Bohnen an Kumin ist sehr verschieden und kann ausnahmsweise bis 10 % betragen. Die Ausscheidung des Kumins zwischen den Keimblättern, sowie auch auf der Oberfläche der Samenschale, erfolgt in der von Vogl angegebenen Weise, indem nämlich infolge der Schrumpfung der peripherischen Zellen der Keimlappen das fette Öl herausgepreßt wird, es scheidet sich dann aus diesem entweder an den aneinander zugekehrten Kotyledonen unter oder auf der Testa das Kumin ab. Das Kumin geht mit Jod eine kristallinische Verbindung ein. Mit besonderem Erfolge benutzt man das Chlorzinkjod. Durch dieses sind wir imstande, noch die kleinsten Mengen des festen oder auch in Wasser (Infusum) gelösten Kumins nachzuweisen.

Nachweis von Gummi arabicum im Tragantpulver; von E. Payet¹. Das Gummi arabicum enthält eine Oxydase, welche in einer wässerigen Guajakollösung in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd eine Braunfärbung hervorruft. Tragant zeigt dieses Verhalten nicht; es läßt sich daher in einem Tragantpulver ein etwaiger Zusatz von arabischem Gummi leicht erkennen, indem man einen kalt bereiteten Tragantschleim (1 : 30) in einem Reagensglase mit dem gleichen Volumen einer Guajakollösung (1 : 100) versetzt, 1 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd zufügt und umschüttelt. Bei Gegenwart von Gummi arabicum färbt sich die Mischung sofort braun, bei Abwesenheit desselben bleibt sie farblos.

Passifloraceae.

Damiana (*Turnera aphrodisiaca*). Die in Amerika unter dem Namen »Damiana« oder »Mexikanischer Tee« gebräuchliche Droge stammt aus dem südlichen Kalifornien, von wo sie vom Hafen La Paz zur Ausfuhr gelangt. Der Name der Pflanze entstammt dem Mexikanischen, doch ist seine Bedeutung nicht mehr zu ermitteln. Die Pflanze stellt einen niedrigen Strauch dar mit starker Bewurzelung, der zu den xerophilen Arten, seiner Umgebung entsprechend, gehört. Er entwickelt die Blätter, die die Droge liefern, nach der Regenzeit. Das Vieh frist die Pflanze gern und soll ihr Genuß dem Fleisch der Tiere einen süßlichen Geschmack erteilen. Die schmalen, sehr zerbrechlichen Blätter werden während der Blütezeit gesammelt. Die Mexikaner fügen dem Tee bei ihrem Bedarf die Blüten hinzu; sie genießen ihn häufig, gerade wie wir die Blätter der *Thea Chinensis*. Von dem Gebrauch als *Aphrodisiacum* scheinen die Mexikaner nichts zu wissen und tatsächlich erscheint hierin der Ruf der Droge größer als die Wirkung. Als Stimulans ist ihre Berechtigung anzuerkennen, im übrigen ist es ein harmloses Hausmittel².

1. Répert. de Pharm. 1904, 301.
d. Pharm. Centralh. 1904, 597.

2. Pharmac. Review 1904, 126;

Piperaceae.

Im Pfeffer hatte Johnstone¹ Piperidin als flüchtiges Alkaloid gefunden. R. Kayser² erhielt bei der Destillation mit Wasserdämpfen aus Pfeffer kein alkalisches Destillat. Wurde unter Zusatz von Magnesiumoxyd destilliert, so enthielt das Destillat Ammoniak, aber kein Alkaloid. Kayser hält es aber für möglich, daß das von Johnstone gefundene, als Piperidin identifizierte Alkaloid nur in gewissen Jahrgängen auftritt.

Verfahren zur Gewinnung von Yanguonin; von J. D. Riedel³. Das Gemenge der kristallisierenden Körper der Kawawurzel (von *Piper methysticum*) wird unter Zusatz von Kalihydrat in Spiritus suspendiert, 20 Stunden lang bei Zimmertemperatur am Rührwerk gelassen, der Spiritus abgedunstet, der Rückstand mit viel Wasser verdünnt, und das ungelöst gebliebene Yanguonin von der alkalischen Lösung der Methysticinsäure getrennt. Durch Umkristallisieren aus Essigäther unter Zusatz von Blutkohle wird das Yanguonin chemisch rein gewonnen. Es ist nach der Formel $C_{10}H_8O_2$ zusammengesetzt, schmilzt bei 156°, von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz gelöst.

Polygonaceae.

Über *Herba Polygoni avicularis* brachten W. Mitlacher⁴ und Fr. Göller⁵ infolge der in ihren Beschreibungen⁶ gebrachten Meinungsverschiedenheiten Begründungen ihrer Ansichten über den anatomischen Bau der Blätter.

Studien über den Rhabarber und seine Stammpflanze; von Tschirch⁷. Verf. hat seine jahrelangen Untersuchungen auf historischem, botanischem und chemischem Gebiete über Rhabarber zusammengefaßt in einem Beitrag zu der Festschrift für Hofrat Prof. Dr. A. E. Vogl v. Fernheim.

Untersuchung von in Bern kultivierten Rhizomen von Rheum palmatum und Rheum officinale; von A. Tschirch und P. A. A. F. Eijken⁸. Aus Rhizomen von *Rheum palmatum* isolierten Verf. Chrysophansäure, welche bei 162° schmolz, dieselbe enthielt noch etwas Chrysophansäuremethylester, Emodin in Form rötlich gelber Nadeln, welche bei 250° schmolzen, bei 212° schmelzendes Iso-emodin, welches in federartigen Kristallen sublimiert und wahrscheinlich mit Hesses Rhabarberon identisch ist, sowie schließlich in Form hellgelber Nadeln Rhein, welches bei 314° schmolz. Daß im Rhabarber die freien Oxymethylanthrachinonen von Anthraglykosiden begleitet werden, ist bereits von Aweng, Heuberger und Tschirch bewiesen worden. Bei der Hydrolyse der von den

1. Dieser Bericht 1888, 96.

2. Ztschr. f. öffentl. Chem. 1904, 137.

3. Apoth.-Ztg. 1904, 29.

4. Pharm. Centralh. 1904, 112.

5. Ebenda 154.

6. Dies. Bericht 1902, 96 und 1903, 91.

7. Pharm. Post 1904, No. 28—34.

8. Schweiz. Wochenschr. f. Chem.

u. Pharm. 1904, 539.

freien Oxymethylantrachinonen befreiten Laugen mit Schwefelsäure erhält man auch bei *Rheum palmatum* ganz die gleichen Oxymethylantrachinone, die auch frei im Rhizom auftreten, nämlich Chrysophansäure und ihren Methyläther, Emodin, Isoemodin und Rhein, und zwar in beträchtlicher Menge. Aus dem Rhizom von *Rheum officinale* isolierten Verff. eine bei 172° schmelzende Chrysophansäure, das bei 212° schmelzende Isoemodin und das bei 314° schmelzende Rhein, Emodin vom Schmelzpunkt 250° konnte nicht isoliert werden. Auch hier ergab die Hydrolyse des von den freien Oxymethylantrachinonen befreiten Extraktes dieselben Körper, welche auch in freiem Zustande nachgewiesen wurden, nämlich Chrysophansäure, Isoemodin und Rhein. Die dicken Wurzeln von *Rheum officinale* enthielten die gleichen Körper wie die Rhizome und etwa in den gleichen relativen Mengenverhältnissen. *Rheum palmatum* ist beträchtlich reicher an Emodin wie *Rheum officinale*, bei dem das Emodin gegenüber der Chrysophansäure stark zurücktritt.

Kolorimetrische Wertbestimmung des Rhabarberpulvers. Dem Verfahren liegt der Gehalt an freien Oxymethylantrachinonen im Rhabarber und die Erwägung zu Grunde, daß die gleichzeitig vorhandenen Anthraglykoside sich durch Schwefelsäure leicht hydrolysieren lassen. Die Oxymethylantrachinone können mittels Äther quantitativ ausgeschüttelt werden. Aus dieser Lösung gehen sie dann quantitativ und mit kirschroter Farbe in kalihaltiges Wasser über. Bei allen guten Rhabarbersorten ist die Farbe rein rot, bei weniger guten gelblichrot. Als Vergleichsflüssigkeit dient eine wässrige Aloë-Emodinlösung, der eine Spur Kalilauge zugefügt ist. Tschirch¹ hat diesem von ihm ausgearbeiteten Verfahren folgende Fassung gegeben: »0,5 g des fein gepulverten Rhabarbers werden mit 50 ccm 5%iger Schwefelsäure eine Viertelstunde am Rückflußrohr gekocht. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit, ohne zu filtrieren, mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt und der Äther abgetrennt. Das Ausschütteln wird solange mit je 50 ccm Äther fortgesetzt, bis der Äther farblos wird und verdünnte Kalilauge nicht mehr rot färbt; dann wird die wässrige Flüssigkeit vom Äther befreit, nochmals eine Viertelstunde am Rückflußrohre gekocht und wieder mit je 50 ccm Äther wiederholt ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge werden vereinigt und mit 200 g 5%iger wässriger Kalilauge so lange ausgeschüttelt, als sich die Kalilauge noch rot färbt. Die vereinigten alkalischen Lösungen werden auf 500 ccm aufgefüllt und 100 ccm dieser Lösung auf 1 Liter verdünnt. Nimmt man von dieser letzteren Lösung 350 ccm und füllt auf einen Liter auf, so soll die Flüssigkeit, in dem Literkolben auf weißem Papier betrachtet, noch deutlich kirschrot gefärbt sein (und mindestens die gleiche Farbentiefe besitzen, wie eine Aloë-Emodinlösung 1:1000000).« Auf diese Weise lassen sich alle guten, gehaltvollen Rhabarberpulver, die 2,8—4,0 % Oxymethyl-

1. Pharm. Centralh. 1904, 496.

anthrachinone enthalten sollen, erkennen. Zu den Versuchen muß destilliertes Wasser verwendet werden, weil die Oxymethylanthrachinone durch etwa vorhandene gelöste Calciumsalze gefällt werden würden. Die Emodinlösung ist im verdünnten Zustande wochenlang haltbar.

Der Nachweis von Kurkuma in Rhabarberpulver, zu welchem Zwecke von Griggi¹ Borsäure und verdünnte Schwefelsäure empfohlen wurden, gelingt nach Anselmier² viel bequemer, wenn man etwa 0,1 g des fraglichen Pulvers mit 20 Tropfen Olivenöl eine Minute lang schwach erhitzt und einen Tropfen der so erhaltenen Mischung auf weißes Fließpapier gibt. War Kurkumapulver vorhanden, so bildet sich um den Tropfen herum eine deutlich gelbe Zone, während reiner Rhabarber das Öl kaum färbt. Man sieht nur eine ölige, kaum gelbliche Imprägnierung des Papiers.

Zum Nachweis von Kurkuma in Rhabarberpulver hatte E. Bell³ eine Lösung aus Diphenylamin 1,0 Alkohol 20 ccm (90 % ig) und 25 ccm reiner Schwefelsäure empfohlen. Durch dieses Reagens wird Kurkuma purpurrot gefärbt, welche Färbung nach B. kein anderes Pflanzenpulver liefert. E. Saul⁴ fand später, daß diese Reaktion nicht dem Diphenylamin zukomme, sondern lediglich der Einwirkung konz. Schwefelsäure bei Gegenwart von Alkohol. Nach O. Linde⁵ ist aber auch der Alkohol nicht notwendig, um die Rotfärbung hervorzurufen, dieselbe ist aber bei Gegenwart von Alkohol eine viel schönere. Für den sicheren Nachweis von Kurkuma in Pulvergemischen genügt aber diese Reaktion nicht, weil auch andere vegetabilische Pulver mit Schwefelsäure Rotfärbung geben. Von solchen erwähnte Linde Lign. campech., Lign. Fernambuci und Cubebae.

Über den Extraktgehalt der Rhizome von in Deutschland kultiviertem Rheum palmatum tanguticum; von O. Weinhausen⁶. Udo Dammer hatte im Frühjahr 1897 aus Samen Rheum palmatum tanguticum gezogen. Die Samen wurden 1897 ins freie Land gesät und keimten leicht. Die Sämlinge wurden frühzeitig an Ort und Stelle gepflanzt und entwickelten sich dann ohne besondere Pflege und ohne daß ein nennenswerter Prozentsatz einging, bis zur Herausnahme der Wurzeln — am 10. November 1902 — gut. Im Jahre 1901 hatte eine Anzahl der Pflanzen geblüht und zum Teil reichlich Samen geliefert. 1902 war nur eine Pflanze zur Blüte gekommen, die aber keine Früchte lieferte. Die Wurzeln waren sehr brüchig, beim Herausnehmen aus der Erde zerbrachen sie zum Teil. Sie wurden von dem anhängenden Schmutz befreit und sorgfältig getrocknet. Der Feuchtigkeitsgehalt der trockenen Wurzeln betrug 6,81 %, der Aschegehalt 10,72 %. Sie lieferten 38 % wässriges Extrakt, mit 70 % igem Alkohol aus-

1. Dies. Bericht 1903, 98.

3. Dies. Bericht 1902, 119.

5. Apoth.-Ztg. 1904, 657.

2. Schweiz. Wochenschr. 1904, 119.

4. Pharm. Journ. 1904, No. 1.

6. Arb. a. d. pharm. Inst. d. Univ. Berlin,

1904, B. I, 151.

gezogen 44 % und mit 40%igem Alkohol 43 % Extrakt. Letzteres, nach Vorschrift des D. A.-B. IV dargestellte Extrakt enthielt 5,29 % Wasser und 5,4 % Asche.

Pomaceae.

Über die Gegenwart von Hydrochinon im Birnbaum. Rivière und Bailhache¹ fanden in den frischen Blattknospen des Birnbaumes 3—5 g Hydrochinon auf 1 kg, und zwar entsprach die Ausbeute der Lebhaftigkeit der Vegetation. Das Hydrochinon verschwindet in der Pflanze sehr bald infolge der Einwirkung der gleichzeitig vorhandenen Lakkase. In den Knospen des Apfelbaumes ließ sich Hydrochinon nicht nachweisen, aber es lassen gewisse Reaktionen darauf schließen, daß es in Spuren auch hier vorhanden ist. Dagegen fanden genannte Forscher in den Knospen des Apfelbaumes beträchtliche Mengen von Phloridzin, welches in den Knospen des Birnbaumes nur in Spuren enthalten ist. Das Phloridzin scheint demnach den Apfelbaum, das Hydrochinon den Birnbaum zu charakterisieren.

Shirkiaht ist nach E. M. Holmes² eine weiße, zuckerhaltige, mannaartige Substanz und kommt von *Cotoneaster nummularia* Fisch et Mey. Die Droge kommt selten im Handel vor und wurde nur zu Versuchen von Kurrachec nach London gebracht.

Primulaceae.

Über die Giftigkeit einiger Primeln; von E. v. Oven³.

Proteaceae.

Über das Vorkommen von *Aluminiumsuccinat in Orites excelsa* N. O., einer in Neu-Süd-Wales und Queensland häufig vorkommenden Proteacee, berichtet H. G. Smith⁴. Die Asche des Holzes einer Orites enthielt 79,61 % Aluminiumoxyd. Es wurde festgestellt, daß das Aluminium als basisches Aluminiumsuccinat $Al_2(C_4H_4O_4)_3 Al_2O_3$ vorhanden war.

Quercaceae.

Zur Kenntnis der Korksubstanz; von M. v. Schmidt⁵. Der durch Chloroform extrahierte Teil des Korkes enthält neben Cerin und anderen nicht näher untersuchten Körpern auch Glyceride von Fettsäuren in nicht zu vernachlässigender Menge, während die eigentliche Korksubstanz frei von Glyceriden ist oder nur so geringe Mengen derselben enthält, daß diese zu den hier in anderer

1. Compt. rend. 189. 81; d. Pharm. Centralh. 1904, 744.

2. Pharm. Journ. 1903, 718.

3. Pharm. Ztg. 1904, 1063.

4. Chem. News 1903, 815.

5. Monatsh. f. Chem. 1904, März.

Bindungsform vorhandenen Fettsäuren auch nicht entfernt in einem Verhältnisse stehen. In welcher Form die Hauptmenge der Fettsäuren im Suberin enthalten ist, kann auf direktem Wege wohl kaum festgestellt werden, da es unmöglich ist, sie in ihrem nativen Zustande zu isolieren, es ist jedoch anzunehmen, daß man es hier mit verseifbaren Anhydriden zu tun hat.

Ranunculaceae.

Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in Folia Aconiti empfiehlt Panchaud¹ folgende Methode: 12 g fein gepulverte Aconitumblätter werden in einer Arzneiflasche mit 30 g Chloroform und 90 g Äther übergossen, nach 10 Minuten mit 10 ccm 10%iger Ammoniakflüssigkeit versetzt und während einer halben Stunde öfters kräftig durchgeschüttelt. Man läßt noch $\frac{1}{4}$ Stunde ruhig stehen und gießt von der ätherischen Lösung soviel in ein tariertes Kölbchen, als noch klar abfließt. Man wägt (10 g = 1 g Droge), bringt die Lösung in einen Scheidetrichter und schüttelt dreimal mit 30, 20 und 10 ccm 0,5%ige Salzsäure aus, filtriert, wenn nötig, die Auszüge und bringt sie wieder in einen Scheidetrichter. Dann macht man mit Ammoniak alkalisch und schüttelt mit je 40 ccm Äther dreimal aus. Die klaren ätherischen Auszüge werden aus einem genau tarierten Kölbchen abdestilliert, der Rückstand bei 95–100° getrocknet und alsdann gewogen.

Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in Tubera Aconiti empfiehlt Panchaud² folgende Methode: 12 g feingepulverte Aconitumknollen werden in einer Arzneiflasche mit 30 g Chloroform und 90 g Äther übergossen und während 10 Minuten öfters umgeschüttelt. Man fügt alsdann 10 ccm 10%ige Ammoniakflüssigkeit hinzu und schüttelt während einer halben Stunde häufig und kräftig um. Man läßt nun 10 Minuten ruhig stehen, gießt dann von der Lösung so viel in ein tariertes 150 ccm fassendes Erlenmeyerkölbchen, als noch klar abfließt und wägt. Man destilliert die Lösung auf 10 g ab, gibt 5 ccm Alkohol, 30 ccm Äther, 10 ccm Wasser, 3 Tropfen 1%ige Hämatoxylinlösung hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ N-Salzsäure bis zur rotbraunen Färbung der wässerigen Schicht, verschließt mit einem Kork und schüttelt kräftig durch. Man verdünnt mit 30 ccm Wasser und titriert nun nach kräftigem Umschütteln des Kölbchens zu Ende, bis die wässerige Schicht eine zitronengelbe Färbung angenommen hat und eine weitere Aufhellung nach erneutem Säurezusatz und Umschütteln nicht mehr eintritt. 1 ccm $\frac{1}{10}$ N-Salzsäure entspricht 0,0645 g Alkaloid.

Beuttner³ kam auf Grund einiger Versuche zu dem Ergebnis, daß man bei der *Bestimmung des Alkaloidgehaltes in Tubera Aconiti* an Stelle des Chloroform-Äthergemisches ebenso gut reinen

1. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1903, 587.

2. Ebenda 525. 3. Ebenda 1904, 75.

Äther verwenden kann. Flüchtige Basen konnte Verf. in Akonitknollen nicht finden, er fand auch stets gleiche Resultate bei ganzer oder teilweiser Verdampfung des Äthers.

Für die Bestimmung des Alkaloidgehaltes in *Tubera Aconiti* gibt G. Fromme¹ dem Kellerschen Verfahren gegenüber den Methoden von Panchaud und Beuttner (s. oben) vorläufig noch den Vorzug, da die Resultate große Differenzen bei den verschiedenen Methoden aufwiesen. Verf. hält es für möglich, daß das in den Stengelresten noch vorhandene Chlorophyll derartige Differenzen bedingen kann, da, wenn Chlorophyll vorhanden ist, stets Analysendifferenzen sich zeigen.

Zur Behandlung von Herzkrankheiten mit *Adonis vernalis*; von Mutterer²). Die *Adonis vernalis* wirkt ähnlich, wenn auch meist schwächer als die *Digitalis*; sie hat aber vor letzterer den Vorteil des Mangels unangenehmer Nebenwirkungen, speziell kumulativer Art. Sie eignet sich daher vornehmlich für einen lang anhaltenden regelmäßigen Gebrauch, besonders wo man die *Digitalis* aus irgend einem Grunde nicht anzuwenden wünscht, sei es um eine Abstumpfung gegen dieselbe durch zu häufige Darreichung zu vermeiden, oder um der eventuellen Gefahr des Eintretens von Kumulationserscheinungen vorzubeugen. Als Anwendungsform empfiehlt sich das Infus; dabei sind in der Regel kleinere Dosen — 3—4 g auf 200 g, zweistündlich 1 Eßlöffel voll — ausreichend.

Zur Bestimmung des Hydrastins in *Rhizoma Hydrastis* empfiehlt Panchaud³ folgende Methode: 12 g feingepulvertes Hydrastisrhizom werden in einer Arzneiflasche mit 120 g Äther übergossen und während 10 Minuten öfters umgeschüttelt. Alsdann gibt man 10 ccm 10%ige Ammoniakflüssigkeit hinzu und schüttelt während einer halben Stunde häufig kräftig durch. Dann läßt man noch eine Viertelstunde ruhig stehen und gießt so viel von der ätherischen Lösung in ein tariertes Kölbchen ab, als klar abfließt und wägt. Diese Lösung bringt man in einen Scheidetrichter, schüttelt viermal mit (30, 20, 20, 10 ccm) 0,5%iger Salzsäure aus, filtriert die sauren Auszüge, macht diese in einem Scheidetrichter alkalisch und schüttelt viermal mit (30, 20, 10, 10 ccm) Äther aus. Die klaren ätherischen Lösungen destilliert man aus einem tarierten Kölbchen zur Trockne ab, trocknet bei 95—100° bis zur Konstanz und wägt.

Auf Grund seiner Beobachtungen bei der Bestimmung des Hydrastinegehaltes der Hydrastiswurzel empfiehlt G. Fromme⁴, das Verhältnis des Wurzelpulvers zur Extraktionsflüssigkeit von 1:10 auf 1:20 abzuändern. Die Bestimmung ist dann in folgender Weise auszuführen: 6 g feinstgepulverte Hydrastiswurzel, 100 g Äther, 20 g Petroläther, 5 g Liq. Amm. caust. (10%ig) läßt man 1/2 Stunde stehen, wobei man öfters und kräftig umschüttelt; nach

1. Geschäftsbericht von Caesar u. Loretz, Halle, September 1904.

2. Ther. d. Gegenw. 1901, 476.

3. Schweiz. Wochenschr. f. Chem.

u. Pharm. 1903, 571.

4. Geschäftsber. von Caesar u. Loretz, Halle, September 1904.

dem Absitzen gießt man 100 g durch reine Watte ab, schüttelt mit 30, 20, 10, 10 ccm 0,5%iger Salzsäure und diese nach Übersättigen mit Ammoniak mit 30, 20, 10, 10 ccm Äther aus und destilliert die vereinigten und filtrierten Ätherauszüge im tarierten Erlenmeyerkolben ab, trocknet den Rückstand zur Gewichtskonstanz und wägt. Die gefundene Menge mit 20 multipliziert gibt den Prozentgehalt von Hydrastin.«

Pharmakognostische und mikrochemische Untersuchungen des Rhizoms von Hydrastis canadensis; von Giuseppe Astolfoni¹. Zunächst gab Verf. eine makroskopische und mikroskopische Schilderung der Wurzel und beschrieb dann die Verfälschungen. Hauptsächlich sind es Radix *Serpentariae* und Radix *Senegae*, Radix *Cypripedii*, Radix *Collisoniae* und Radix *Jeffersonia* und das Rhizom von *Stylophorum diphyllum*. Das Pulver von Hydrastis ist häufig mit Kurkumapulver verfälscht. Die Droge enthält 3 Alkaloide, das Hydrastin, Berberin und Canadin. Außerdem findet sich Eiweiß, Zucker, Fett, Harz und eine kleine Menge ätherisches Öl. Berberin ist ziemlich reichlich vorhanden, der Hydrastingehalt schwankt zwischen 0,25 und 1,9 % und ist der Träger der therapeutischen Wirkung, es hat die Formel $C_{21}H_{21}NO_6$, kristallisiert in dreiseitigen Prismen, ist fast unlöslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Chloroform. Fügt man eine kleine Menge Hydrastinpulver einer Lösung von 0,02 Ammoniummolybdat in 5 Tropfen Schwefelsäure hinzu, so erhält man eine olivengrüne Färbung, die für Hydrastin charakteristisch ist. Mischt man Hydrastispulver mit etwas Wismutsubnitrat und fügt einige Tropfen Schwefelsäure hinzu, so erhält man nach kurzer Zeit eine gelbbraune Färbung, welche in Rotgelb und dann in Braun übergeht. Eine Mischung von je 2 Tropfen Schwefelsäure und Salpetersäure färbt Hydrastinpulver goldgelb. Diese Farbe geht durch ein kleines Kriställchen Kaliumbichromat in Grau über. Fügt man einer kleinen Menge Hydrastispulver $\frac{1}{2}$ ccm Schwefelsäure und einen Kristall Salpeter hinzu, so erhält man eine gelbbraune Färbung, welche auf Zusatz einer kleinen Menge Zinnchlorür violettrot wird. Eine Verfälschung mit *Polygala Senega* erkennt man daran, daß diese Wurzel Salicylsäuremethyläther enthält, Hydrastis aber nicht. Die Anwesenheit von Kurkumapulver erkennt man auf folgende Weise: 1 g des Pulvers behandelt man einige Minuten mit 10 ccm Chloroform, filtriert und fügt das fünfzehnfache Volumen Petroläther hinzu. Ist das Hydrastispulver rein, so hat die Chloroformlösung eine strohgelbe Färbung und behält dieselbe auch auf Zusatz von Petroläther. Ist Kurkumapulver vorhanden, so hat der Chloroformauszug eine gelbbraune Färbung mit grünlicher Fluoreszenz und gibt auf Zusatz von Petroläther einen gelblichen flockigen Niederschlag. Die oben angegebene Reaktion des Hydrastins erhält man auch auf den Quer- und Längsschnitt der Wurzel, die man einige Tage in einer Mi-

1. Bollet. Chimic. Farmaceut, Februar 1904.

schung von Alkohol und Salmiakgeist aufweichen läßt, wodurch allerdings eine kleine Menge Hydrastin in die Flüssigkeit übergeht. Die Hydrastiswurzel enthält reichlich Stärke, besonders im Rindenparenchym, aber auch im Parenchym des Markes. Der Durchmesser der Stärkekörner schwankt zwischen 3 und 15 Mikromillimeter.

Eine Untersuchung von *Ranunculus Pensylvanicus* var. *Japonicus* Maxim hat Keimatsu¹ aus dem Kraute dieser Pflanze den von Beckurts bereits beschriebenen Anemonenkampher ergeben, doch fand der Verf., daß diese Substanz sich leicht in Anemonin $C_{10}H_8O_4$ und Isoanemonin verwandeln läßt, nicht in Anemonin und Isoanemonsäure, wie von Beckurts angegeben wurde.

Rhamnaceae.

Chemische Untersuchung von Cascara Sagrada; von H. A. D. Jowett². Der Verf. hat die bisher bekannt gewordenen Angaben über die wichtigen Bestandteile der Rinde von *Rhamnus Purshiana* nachgeprüft und dabei folgendes festgestellt: Die Gegenwart von Emodin in der Rinde ist mit Sicherheit nachgewiesen. Außerdem ist in ihr eine geringe Menge eines dem Emodin isomeren Körpers enthalten, welcher wahrscheinlich mit dem Isoemodin aus *Cortex Frangula* identisch ist. Auch Glykose ist vorhanden, ferner kleine Mengen einer Substanz, welche bei der Einwirkung von Säuren Syringinsäure liefert. Näheres über diese Substanz vermag der Verf. zur Zeit nicht anzugeben. Es gelang nicht, Chrysarobin oder Chrysophansäure oder Glykoside, welche bei der Hydrolyse Emodin, Chrysophansäure oder Rhamnetin liefern, nachzuweisen. Die dem entgegenstehenden Angaben früherer Forscher sind vielleicht auf das eigenartige Verhalten des Emodins zurückzuführen, daß es in Wasser unlöslich, wohl aber in dem wässrigen Auszuge der Sagradarinde löslich ist und aus dieser Lösung nur schwierig mit Hilfe von Lösungsmitteln wie Benzol, Äther oder Chloroform ausgeschüttelt werden kann; setzt man aber zu einem solchen Gemisch Säuren hinzu, so scheiden sich harzige Körper ab, und das Emodin geht dann leicht in die genannten Lösungsmittel über. Aus diesem Verhalten konnte man zu der Ansicht kommen, daß Emodin liefernde Glykoside vorhanden seien. — Die von Dohme und Le Prince angeblich isolierten Substanzen »Purshianin« bezw. »Cascarin« waren unreine Körper. Die Rinde enthält 2 % Fett, welches aus Arachinsäure-Rhamnolester, freier Arachinsäure und Glyzeriden der Linolin- und Myristinsäure besteht. Als »Rhamnol« wird ein Alkohol von der Zusammensetzung $C_{20}H_{34}O$ bezeichnet, der bei 135–136° C. schmilzt und wahrscheinlich mit dem von Power und Lees aus Kosamsamen gewonnenen Alkohol identisch ist. Das Acetylderivat des Rhamnols schmilzt bei 107°, Rhamnol

1. Journ. of Pharm. Soc. of Japan 1904, No. 268.

2. Am. Drugg. and Ph. Rec. 1904, 188.

gehört jedenfalls in die Reihe des Quebrachols (mit dem es möglicherweise identisch ist), des Cupreols, Cinchols etc. Bitterstoffe konnten in kristallisiertem Zustande aus der Rinde nicht gewonnen werden. Unterschiede in Bezug auf die chemischen Bestandteile zwischen frischer und sogenannter maturierter (drei Jahre alter) Rinde waren nicht nachweisbar. Durch physiologische Versuche wurde festgestellt, daß der wirksame Bestandteil der Rinde nicht das Emodin ist, der abführende Körper ist in den aus dem Bleiesigniederschlag durch Essigester ausziehbaren Substanzen enthalten, derselbe ist in Wasser und Weingeist löslich. Er konnte nicht in kristallinischer Form isoliert werden, und ein definitives Urteil über seine Natur ist zur Zeit nicht möglich.

Die Menge der wasserlöslichen Bestandteile der *Cortex Cascarae Sagradae* betragen nach vergleichenden Untersuchungen von E. Dowzard¹ bei trockner Droge (bei 100° getrocknet) 31,5 bis 33,5 %, bei lufttrockner Ware 29,2—31 %.

Rosaceae.

Die jungen Blätter von *Eriobotrya japonica* untersuchte W. G. Boorsma² in erster Linie auf das Vorhandensein von Blausäure oder Blausäure abspaltendem Glykosid. Es konnte jedoch weder direkt, noch nach der Mazeration mit Emulsin Cyanwasserstoff abdestilliert werden. Dagegen konnte Verf. einen Saponinkörper isolieren. Das Saponin gibt mit Schwefelsäure die gewöhnliche Reaktion, wird durch Bleiacetat vollständig gefällt, in konzentrierter Lösung auch durch Baryt. Es wirkt nur in schwachem Maße hämolytisch.

Die färbenden Bestandteile der *Rosa Gallica* zerfallen nach H. Naylor und J. Chappel³ im wesentlichen in ein gelbes und ein rotes Prinzip, welche aus den Blumenblättern isoliert wurden. Das gelbe ist nicht, wie von anderer Seite angenommen wurde, Quercitrin, konnte aber bisher nicht sicher charakterisiert werden, ebenso wenig wie der rote Farbstoff, der nur amorph gewonnen werden konnte.

Zur Gewinnung des Rosenöles in Bulgarien. Die Rosenkultur wird in Bulgarien zwischen den Tälern der Toundja und der Strema, in der Umgebung von Kazanlik, Novo-Zagora und Tschirpan betrieben. Die Meereshöhe dieser Gebiete beträgt etwa 400 m, die Temperatur fällt bis — 20° und steigt bis + 35° C. Zur Ölgewinnung wird *Rosa damascena* Miller verwendet, die im Mai auf einem Zweig 7—15 Blüten trägt. Die Pflanzen beginnen nach 18monatlicher Kultur zu blühen und geben im 5. Jahre die reichlichste Ausbeute. Ein Hektar liefert durchschnittlich 300 kg Rosen, die ungefähr 1 kg Rosenöl geben. Die Ölgewinnung selbst ist äußerst primitiv. Die Retorten ruhen auf gemauerten Öfen, zur

1. Chem. and Drugg. 1908, No. 1246.

2. Bull. de l'Institut Botanique de Buitenzorg XXI, 25.

3. Pharm. Ztg. 1904, 706.

2. Bull. de l'Institut Botanique de Buitenzorg XXI, 25.

3. The British Pharmac. Conference; d. Pharm. Ztg. 1904, 706.

Kühlung dienen Holzbottiche. Jede Retorte wird mit 10 kg Blüten und 75 Liter Wasser beschickt, der Apparat zusammengestellt und angeheizt. Sobald das Wasser siedet, ermäßigt man allmählich die Hitze. Nachdem binnen anderthalb Stunden 12 Liter Flüssigkeit destilliert sind, stellt man das Rosenwasser beiseite, um daraus später durch eine zweite Destillation das Öl zu erhalten, und beschickt die Blase aufs Neue¹.

Zur Chemie der Hagebutte; von K. Wittmann². Nach Verf. verdient die Kultur der Hagebutte, die sehr anspruchslos, schnellwüchsig und reichtragend ist, eine weit größere Beachtung, als ihr bisher zu teil geworden ist, da durch sie wertlose Gelände nutzbar gemacht werden können. Die Früchte sind gut zu Kompots und Marmeladen zu verarbeiten und besitzen einen nicht unerheblichen Nährwert. Bei 4 Proben der wild wachsenden Hagebutte schwankte die Zusammensetzung in den folgenden Grenzen: Wasser 22,88 bis 37,97 %, Asche 2,43—4,00 %, Fruchtfleisch (die mit Wasser extrahierten Schalen, Kerne und Mark bei 100° getrocknet) 30,0 bis 40,9 %, Rohfaser 19,86—25,24 %, Stickstoff 0,541—0,721 %, Extrakt 28,95—36,72 %, Gesamtsäure (als Äpfelsäure berechnet) 3,06 bis 3,64 %, Tannin 2,00—2,69 %, Gesamtzucker als Invertzucker berechnet 11,65—15,58 %, Invertzucker 10,2—13,76 %, Rohrzucker 0,59—2,43 %, Rohfett 1,72—2,59 %. Die Asche, die im Mittel 3 % der frischen Früchte ausmachte, enthielt im Durchschnitt von 4 Untersuchungen: 0,67 % SiO₂, 0,52 % Fe₂O₃, 26,78 % CaO, 7,73 % MgO, 23,53 % K₂O, 2,4 % Na₂O, 9,37 % P₂O₅, 3,65 % SO₂, 25,38 % CO₂ und 0,3 % Cl. Die Hagebutten sind demnach als sehr asche- und kalkreiche, dagegen im Verhältnis mit anderen Obstarten als kaliarme Früchte zu bezeichnen.

Rubiaceae.

A. Goris und N. Reimers³ schrieben eine Abhandlung: *Zur Geschichte der Chinarinden*. Im besonderen beschäftigten sie sich mit der *Cinchona robusta* Trimen. Die Bezeichnung *Cinchona robusta* wurde von Trimen als Sammelname gewählt für alle Bastarde von *C. officinalis* L. und *C. succirubra* Pav., die zuerst auf Ceylon aufgefunden und kultiviert und dann auch in Indien und Java angebaut wurden. Bevor man eine einheitliche Nomenklatur annahm, wurde diese Art in den Ländern, in denen sie angebaut wurde, verschieden benannt. Auf Ceylon bezeichnete man sie als »hybride lanosa« oder »large leaved condaminea«. In den Nilgiris unterschied Mac Yoor zwei Varietäten: die eine wurde *C. magnifolia* How., die andere *C. pubescens* How. genannt. Man kannte sie auch unter dem Namen »new variety«. In Sikkim wird sie als »spec. ignota« erwähnt. Die Unterscheidung dieser Bastarde ist

1. Pharm. Post 1904, 77. 2. Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen. Österr. 7, 68; d. Chem. Centralbl. 1904, II, 820. 3. Bull. des scienc. pharmacol. 1908, 388.

immer eine Streitfrage gewesen. Nach Cross war die Varietät *C. pubescens* How. identisch mit Pata de Gallinazo des Chimborasso-Distrikts, welche Spruce, Howard und Triana mit *C. erythraea* Pav. (einer Varietät von *C. pubescens* Wahl.) identifizierten und der man jetzt den Namen *C. micrantha* R. et Pav. oder *C. peruviana* How. beilegt. *C. pubescens* How. und *C. magnifolia* How. dürfen aber durchaus nicht mit diesen Arten zusammengeworfen werden; auch Trimen und die Botaniker von Kew sprechen sich gegen die Ansicht von Cross aus. Markham versteht unter *C. robusta* einen Bastard von *C. officinalis* L. und *C. Calisaya* Wedd., während sie Mac Yvor und Moens für eine Kreuzung zwischen *C. officinalis* L. und *C. succirubra* Pav. ansehen. Trimen, der sich zur Entscheidung dieser Streitfragen in die Nilgiris begab, schlug für die beiden Arten den Sammelnamen *C. robusta* vor, nachdem er festgestellt hatte, daß die Samen von *C. pubescens* und *C. magnifolia* die gleiche *C. officinalis* liefern können, und daß der Pollen von *C. succirubra* die *C. officinalis* zu befruchten vermag. Wie die Chinapflanzer von Ceylon behaupten, geben von der *C. robusta* um 10 % der Samen der Mutterpflanze gleiche Arten, im übrigen entsproßt *C. officinalis* und *C. succirubra*. Man hat anfänglich große Hoffnungen auf diesen Bastard gesetzt wegen seines hohen Alkaloidgehaltes. Der hohe Gehalt an Cinchonidin machte aber die Gewinnung des Chinins aus dieser Art sehr kostspielig. Gegenwärtig hat die Überproduktion eine große Entwertung der Chinarinden herbeigeführt, und der Nutzen, den die Pflanzer aus ihren Plantagen ziehen, ist jetzt sehr gering. Auch läßt die Chinakultur auf Java für die Zukunft nicht Erfreuliches erwarten. Der Preis für Chinarinde, welcher im Jahre 1873 für 1 kg 10,04 Gulden betrug, war bis zum Jahre 1899 auf 0,3 Gulden gefallen. Infolge der letzten Kriege ist er auf 0,8 Gulden gestiegen. Von der in Bangkok gegründeten Chininfabrik verspricht man sich einen Aufschwung der Chinakultur. Andererseits hat man erst neuerdings den therapeutischen Wert des Cinchonidins erkannt, der dem des Chinins kaum nachstehen soll, und glaubt daher, eine Hebung der Chinarindenkultur erwarten zu dürfen. Van Leersum hat versucht, die Chinapflanzen durch Pfropfen zu veredeln, und er glaubt, mit der *C. robusta* recht günstige Ergebnisse zu erzielen. Die Rinde von *C. robusta* ist auf der Oberfläche dunkelgrau mit großen helleren Flecken. Die Korkschicht läßt sich von der unter ihr liegenden Schicht, die fahl rot gefärbt ist, schwer trennen. Die Oberfläche ist sehr rauh mit zahlreichen Querrinnen, die sehr groß und tiefgehend sind. Längsrinnen, wie bei den übrigen Chinarinden, sind nicht vorhanden. Sie zeigt einen faserigen Bruch und ist überaus bitter. Im Querschnitt beobachtet man eine ziemlich gut entwickelte Korkschicht und ein dem dritten Teil der ganzen Rinde einnehmendes Rindenparenchym. Der Bast ist sehr reich an Fasern, die meist isoliert und namentlich in der Nähe des Cambium sehr zahlreich sind. Sie finden sich selten vereinigt, selten hängen mehr als 6—8 zusammen. Die Faserelemente

zeigen ein sehr verschiedenes Aussehen. Ein Teil ist sehr groß, andere sind sehr klein und treten in Form von Stabzellen (nach Berg) oder Faserzellen (nach Schleiden) auf. Sie zeigen große Ähnlichkeit mit denen der Rinde von *C. succirubra*. Verf. wollen später weiter über die Kultur u. s. w. der *Cinchona robusta* berichten.

Die Geschichte »Afrikanischer Chinarinden« behandelte P. van der Wielen¹. Er schilderte die Erfolge und Mißerfolge in der Kultur dieser so geschätzten Droge in afrikanischen Gebirgsgegenden. Der erste Versuch, den Chinabaum von Amerika nach Afrika zu verpflanzen, wurde im Jahre 1849 unternommen, indem durch Jesuiten aus Peru Chinapflanzen nach Algier gesandt wurden, sich dort jedoch nicht entwickelten, da das Klima dort für Chinabäumerkultur nicht günstig zu sein scheint. Auf St. Helena wurden anfänglich (1868) gute Resultate erzielt, so daß bald ca. 20 000 Pflanzen in einer Höhe von 830–900 m auf dem Diana Peak angepflanzt waren. Infolge Vernachlässigung gingen jedoch die Erfolge so zurück, daß das ganze Unternehmen aufgegeben wurde und heute dort kaum noch 150 Bäume in verwahrlostem Zustande angetroffen werden können. Gute Resultate wurden mit Kulturen ferner erreicht auf Réunion, Teneriffa, Mauritius, Madagaskar, Zentralafrika, doch kann die Ernte von Chinarinden wohl nur auf Réunion als belangreich gelten. Von viel größerer Wichtigkeit sind die Anpflanzungen in den portugiesischen Besitzungen in Afrika. Besonders auf São Thomé kamen diese Kulturen in großen Aufschwung, zumal nach der sogen. Kaffeekrise zwischen 1875 und 1885, durch welche infolge niedrigen Preises für Kaffee sich diese letzteren Plantagen als nicht mehr lohnend erwiesen. Von den verschiedenen Sorten gedeiht hier *Cinchona succirubra* am besten und zwar in einer Höhe von 1000 m über dem Meeresspiegel. 1900 befanden sich dort ungefähr 2000 000 Bäume. Eine Analyse von afrikanischer Chinarinde ergab das folgende Resultat:

	Rinde von Bäumen		
	2½ Jahre	3 Jahre	4 Jahre alt
Chinin	4,088	4,121	4,756 %
Cinchonin	0,164	0,224	0,724 „

Das größte Lob wird jedoch den Versuchen Deutschlands, in Kamerun die Kultur der Chinabäume einzuführen, gezollt. Samen und Stecklinge wurden 1900 und 1902 von Java nach Kamerun gebracht. Diese scheinen sich gut entwickelt zu haben, denn es wurden größere Mengen Saat, von hochprozentigen Bäumen stammend, 1903 nachbestellt.

Über *Façon-Calisayarinde*; von Fr. Göller². Als Ersatz für *Calisaya-Chinarinde* erwähnten Caesar & Loretz³ eine *Façon-Calisayarinde*, die kein Alkaloid enthielt. Verf. hat über diese

1. Pharm. Weekbl. 1903, 1065; d. Pharm. Ztg. 1904, 58.

2. Pharm. Centrallh. 1904, 15.

3. Caesar & Loretz, Halle, Geschäftsbericht 1903, Septbr.

Rinde folgendes festgestellt: Das eingesandte Stück war an der Außenseite geglättet, ohne Borkenreste, gleichmäßig rötlichbraun. Die Innenseite war braun, mit breiten Rissen und bogenförmig verlaufenden groben Streifen. Der Bruch war mürbe und langsplittig. Der Querschnitt zeigte annähernd dasselbe Bild wie der der officinellen Chinarinde. Die Bastfasern stehen in meist einfachen radialen Reihen, die Markstrahlen sind mehrreihig und ziehen sich über den ganzen Querschnitt hin. Milchsaftschläuche fehlen, da ausschließlich sekundäre Rinde vorliegt, die primäre ist durch Borkenbildung abgeworfen. Die Bastfasern haben etwa dieselbe Länge und Breite wie die von *Cinchona succirubra*. Im allgemeinen sind die Wände der Bastfasern nicht so stark verdickt, jedoch ebenso geschichtet und getüpfelt wie bei der officinellen Rinde. Die Zellen sind fast sämtlich heller gefärbt als dort; nur an der äußeren Partie kommen reichlich Zellen mit rotbraunem Inhalt vor. Dort finden sich auch viele Steinzellen, die aber relativ schwach verdickt sind. Typische dickwandige Steinzellen finden sich in der mittleren Partie; außerdem kommen die sogenannten Libriformsklereiden vor. Häufig finden sich auch Kristallsand führende Zellen. Auffallend ist die große Menge von Stärkekörnern. Sie sind zwei- bis vierfach zusammengesetzt oder einzeln und dann rundlich, die größeren messen etwa 20 μ . Es hat den Anschein, als ob die Menge der Stärkekörner umgekehrt proportional dem Alkaloidgehalt ist. — Die fragile Rinde scheint von einem älteren Stamme von *Cinchona scrobiculata* zu kommen, deren Bastplatten früher häufig an Stelle von *Cinchona Calisaya* im Handel waren.

Aus einem Vortrage von O. Hesse¹ über die kultivierten *Cinchonen* sei seine Tabelle über den Gesamtalkaloidgehalt derselben wiedergegeben. Es beträgt nämlich bei der Rinde von

	Durchschnitts- gehalt an Alkaloid	Chinin- sulfat
Cinch. Pahudiana	0,7 %	liefert 0,2 %
„ Calisaya v. jap.	3,7 „	1,05 „
„ „ Schuhkraft	2,9 „	0,7 „
„ Hasskarliana	3,4 „	1,45 „
„ lancifolia	3,9 „	0,9 „
„ coloptera	3,6 „	0,5 „
„ officinalis	4,8 „	4,7 „
„ succirubra	8,1 „	2,45 „
„ Calisaya Ledgeriana	8,0 „	8,8 „
„ succir. + Ledgeriana	8,0 „	5,2 „

Zur Kultur eignen sich demnach nur die drei, allenfalls die vier letzten. In Java wird deshalb auch die Kultur in der Hauptsache beschränkt auf die Cinch. Calisaya Ledgeriana und deren Hybride mit Cinch. succirubra.

Zur Bestimmung der Gesamtalkaloide in Chinarinde hat Léger² nach vier verschiedenen Methoden gearbeitet: I. Nach dem bei Samen Strychni unter 2 angegebenen Verfahren³ übergießt man

1. Jahresheft f. Vaterlandskunde in Württemb. 1908.

2. Journ. de Pharm. et de Chim. 1904, 479.

3. Dies. Bericht 88.

6,0 g bei 100° getrockneten Pulvers mit 150 ccm des Äther-Alkohol-Ammoniak-Gemisches, läßt 12 Stunden stehen, filtriert 120 ccm, entsprechend 5,0 g Pulver, ab und verfährt weiter, wie unten unter IV. angegeben. Die gefundene Menge ist zur Ermittlung des Prozentgehaltes mit 24 zu multiplizieren. II. Dieselbe Menge wird vier Stunden lang mit 120 ccm Chloroform und 5 ccm Ammoniakflüssigkeit mazeriert. Man filtriert 100 ccm, entsprechend 5,0 g Pulver, ab und verfährt weiter wie unter IV. angegeben. III. Man mischt 6,0 g des getrockneten Pulvers mit 2,0 g gebrannter Magnesia und 4 ccm eines Gemisches aus 1 Vol. Natronlauge und 3 Vol. Wasser. Das gleichmäßig durchfeuchtete Pulver bringt man in ein Kölbchen, nach zweistündigem Stehen setzt man 150 ccm Chloroform hinzu, wägt das Ganze und erhitzt eine Stunde lang am Rückflußkühler. Dann läßt man erkalten, stellt durch Zusatz von Chloroform das ursprüngliche Gewicht wieder her, filtriert 120 ccm, entsprechend 5,0 g Pulver, ab und verfährt weiter nach IV. IV. In ein weithalsiges Stöpselglas bringt man eine 6,0 g des getrockneten Pulvers entsprechende Menge gepulverter Chinarinde mit 6 ccm Ammoniakflüssigkeit und 24 ccm Weingeist von 90 %, läßt 1 Stunde unter häufigem Umschütteln stehen, setzt dann 120 ccm Äther hinzu und schüttelt kräftig. Man bindet den Stopfen fest und läßt nun 6 Stunden lang stehen, wobei man oft umschüttelt. Dann filtriert man 120 ccm Flüssigkeit (= 4,8 g Pulver) ab — der Trichter ist dabei mit einer Glasplatte zu bedecken. Nun destilliert man aus einem 125 ccm-Kölbchen die Flüssigkeit in verschiedenen Portionen ab, den gut getrockneten Rückstand übergießt man mit 12 ccm stark verdünnter Salzsäure (1 ccm Salzsäure auf 14 ccm Wasser). Die Lösung der Alkaloide wird durch Zusatz von etwas Bimsstein erleichtert. Man verschließt das Kölbchen mit einem Kautschukstopfen, schüttelt um, gießt den Inhalt auf ein möglichst kleines Filter, schüttelt 10 ccm des Filtrats in einem Scheidetrichter mit 20 ccm Chloroform und 4 ccm Ammoniakflüssigkeit (die vorher mit dem gleichen Volumen Wasser zu verdünnen ist) und läßt das die Alkaloide enthaltende Chloroform nach der Trennung in einen zweiten Scheidetrichter ablaufen. Die ammoniakhaltige Flüssigkeit schüttelt man noch zweimal mit je 20 ccm Chloroform aus, die vereinigten Chloroformauszüge schüttelt man dann mit 2 ccm Wasser, trennt dieses von dem Chloroform, destilliert letzteres in mehreren Portionen aus einem tarierten Erlenmeyerschen Kölbchen von 90 ccm Inhalt ab, in das man die Chloroformlösung durch ein kleines, mit Chloroform nachzuwaschendes Filter filtriert hat. Der Rückstand wird bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Gefundene Menge \times 25 gibt den Prozentgehalt an Alkaloiden. Verf. fand in einer »Succirubra« nach I = 7,44 %, nach II = 7,96, nach III = 7,40, nach IV = 8,36 % Gesamtalkaloide. Demnach verdient das unter IV. angegebene Verfahren gegenüber den anderen den Vorzug.

Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in Cortex Chinae schlug

Panchaud¹ folgende Methode vor: 3 g feinstes Chinarindenpulver werden in einer trocknen Arzneiflasche mit 30 g Chloroform und 90 g Äther übergossen und das Gemisch während 10 Minuten häufig umgeschüttelt. Als dann gibt man 3 ccm 10 %iger Ammoniakflüssigkeit hinzu und läßt ununter häufigem Umschütteln eine Stunde stehen. Man läßt alsdann noch 5 Minuten absetzen, gießt alsdann 100 g in einen 300 ccm fassenden Erlenmeyerkolben ab und destilliert auf 10 g ab, versetzt mit 30 ccm Äther, 10 ccm Alkohol, 10 ccm Wasser und 3 Tropfen 1 %iger Hämatoxylinlösung, schwenkt um und titriert mit $\frac{1}{10}$ N-Salzsäure bis die Flüssigkeit eine rotbraune Färbung angenommen hat. Man gibt nun weiter 30 ccm Wasser hinzu, schließt mit einem Kork, schüttelt anhaltend kräftig durch und titriert unter häufigem Verschließen und kräftigem Schütteln zu Ende, bis die wässrige Flüssigkeit eine zitronengelbe Färbung angenommen hat, die auf weiteren Säurezusatz nicht heller mehr wird. 1 ccm $\frac{1}{10}$ N-Salzsäure entspricht 0,03049 Alkaloide. Den Prozentgehalt der Rinde findet man durch Multiplikation mit 40.

Nach der Methode von Panchaud prüfte G. Fromme² mehrere *Chinarindenpulver*. Verf. fand bei der Bestimmung des Alkaloidgehaltes in einem Muster, in welchem er nach der von ihm empfohlenen Methode³ 8,343 und 8,389 % Alkaloide gefunden hatte, in zwei nach der Panchaudschen Methode ausgeführten Untersuchungen jedesmal 7,70 %. Daraufhin stellte Verf. Untersuchungen mit einer anderen Probe Chinarrinde an und fand, indem er die Extraktion nach der von Panchaud vorgeschriebenen Methode vornahm, nach der eigenen Methode durch Titration 6,584 %, 6,773 % und 6,448 %; durch Wägung 6,565 %, 6,50 % und 6,46 %, nach der Panchaudschen Methode 4,499 %, 4,46 %, 4,864 %, 4,864 %, 5,10 % und 4,25 %. Bei weiteren Versuchen nahm Verf. die Extraktion nach der eigenen Methode vor und fand in der ätherischen Lösung nach der eigenen Methode: durch Titration 6,903 und 6,84 %, durch Wägung 6,814 und 6,80 %, nach der Panchaudschen Methode durch Titration 6,08 %, 6,903 %, 6,004 %, 6,946 %, 6,886 % und 6,886 %, durch Wägung 6,82 %, 6,805 %, 6,800 %, 6,810 % und 6,808 %. Die Art der Titration, wie sie Panchaud vorschreibt, scheint Verf. bei Chinaalkaloiden nicht ausreichend, vielleicht deshalb, weil sie sehr schwach basischer Natur sind und nur träge aus der Äther-Chloroform-Lösung durch Schütteln mit $\frac{1}{10}$ N-Salzsäure in wässrige Lösung zu bringen sind. Ferner geht aus den Versuchen des Verf.s, die er noch weiter ausdehnte, hervor, daß die Extraktionsmethode: Ausschütteln des Drogenpulvers mit Chloroformäther und Ammoniak oder Natronlauge bei Chinarrinde, mindestens bei hochprozentiger, nicht ausreicht. Wenn unstreitig schon ein Vorteil darin liegt, daß Pan-

1. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1903, 523.

2. Geschäftsbericht von Caesar & Loretz, Halle, Septbr. 1904.

3. Dies. Bericht 1903, 97.

chaud auf die gleiche Menge Rinde bedeutend mehr Ätherchloroform zur Extraktion verwendet als Keller oder D. A.-B. IV, da hierdurch die einmal gelösten Alkaloidmengen auch in Lösung bleiben, so ist diese Änderung doch nicht genügend. Verf. kommt zu dieser Ansicht auf Grund mehrjähriger Arbeit und vielen Untersuchungen. Verf. hat bei diesen Arbeiten auch versucht, durch Vergrößerung der Menge der Extraktionsflüssigkeit die Alkaloide vollständig aus dem Pulver herauszuholen und in Lösung zu erhalten, hat auch, um nicht der Gefahr des einseitigen Urteils zu verfallen, von anderen Kollegen immer Paralleluntersuchungen mit ausführen lassen, die dann seine Beobachtungen bestätigt haben. Verf. gibt zu, daß diese Ausschüttelungsmethode die ganze Alkaloidmenge in Lösung bringen kann, es muß dann aber sehr feines Pulver verwendet werden und die Schüttelung muß anhaltend ausgeführt werden, ganz besonders bei hochprozentiger Rinde. Aber von verschiedener Hand ausgeführt, fallen die Resultate bei der geringsten Abweichung in den einzelnen Prüfungsphasen verschieden aus. Kleine Abweichungen in Bezug auf mehr oder weniger kräftiges und häufiges Schütteln darf das Resultat nicht beeinflussen. Verf. hat deshalb und mit Erfolg versucht, durch Erhitzen des Rindenpulvers mit angesäuertem Wasser die Alkaloide zu extrahieren, in der Annahme, daß die Chinaalkaloide so fest an organische Säuren gebunden sind, daß sie durch einfaches Schütteln mit Lauge und Chloroformäther durch erstere nicht ganz und rasch freigemacht und deshalb nicht vollständig von letzterem gelöst werden, daß sie deshalb erst durch Erhitzen mit einer Mineralsäure an diese gebunden und dadurch in Wasser gelöst werden müssen. Ein 10 Minuten langes Erhitzen bringt tatsächlich die ganze Alkaloidmenge in Lösung, ein weiteres 10 Minuten langes Schütteln mit Ätherchloroform dieser mit Natronlauge alkalisch gemachten Lösung führt dieselben vollständig in das ätherische Lösungsmittel über. Verf. fand bei seinen Versuchen, daß das dabei verwendete Wasser keine Alkaloide zurückhält; möglich hierbei ist es, daß das zur Bindung des Wassers zugesetzte Traganthpulver das Wasser an dem Zurückhalten von Alkaloid hindert. Der Zusatz von Traganth bindet Wasser und Rindenpulver so vollständig, daß die überstehende Flüssigkeit absolut blank ist und sofort weiter verarbeitet werden kann. Die scheinbare Umständlichkeit dieses Verfahrens ist also tatsächlich auch nicht vorhanden, denn vom Augenblick des Beginnens der Extraktion bis zur abgewogenen Menge der Alkaloidlösung gebraucht man nicht ganz $\frac{1}{2}$ Stunde, die weitere Arbeit erfordert dieselbe Zeit, wie die Untersuchung von diesem Punkte an nach jeder anderen Methode. Was nun die Art der Titration nach Panchauds Methode anlangt, so empfiehlt Verf. für denjenigen, der nicht häufig Chinarinden zu untersuchen hat, besser die Wägungsanalyse zu benutzen, da das richtige Resultat bei der Titration von zu vielen zu beachtenden Nebenumständen abhängt und sie deshalb zu Unsicherheiten stets Veranlassung gibt. Um ein zuverlässiges Resultat durch Titration zu erlangen, ist es

notwendig, den Chloroform-Ätherauszug bis zum Trocknen abzu-destillieren, damit sicher alles Chloroform beseitigt ist; alsdann wird der Rückstand in Alkohol gelöst, mit Wasser versetzt und in der von Panchaud angegebenen Weise mit Hämatoxylin und $\frac{1}{10}$ N-Säure titriert. Oder aber, anlehnend an das Verfahren des D. A.-B. IV, der Äther-Chloroformauszug wird mit einer bestimmten Menge $\frac{1}{10}$ N-Säure und Wasser ausgeschüttelt und die verbrauchte Säuremenge durch Rücktitration mittels $\frac{1}{10}$ N-Lauge bestimmt. Man hat dann den Vorteil, direkt in der titrierten Flüssigkeit auf gravimetrischem Wege eine Kontrollbestimmung zu machen. Auf Grund seiner Untersuchungen kommt Verf. zu dem Resultate, daß die von ihm im vorigen Jahre angegebene Methode die zuverlässigste ist.

Über Ipecacuanha-Pulver berichtete Eug. Collin¹. Nach einer einleitenden Erklärung der Abstammung der echten Ipecacuanhawurzeln (von *Psychotria Ipecacuanha* Müll. = *Cephaelis Ipecacuanha* A. Rich. = *Uragoga Ipecacuanha* H. Bn.) geht der Autor näher auf die Verfälschungen ein, zu welchen am häufigsten die Wurzeln von *Psychotria emetica* A. Rich., *Richardsonia scabra* S. H., *Jonidium Ipecacuanha* A. S. H. und neuerdings auch *Cryptocoryne spiralis* (Aroideae) verwendet werden. Verhältnismäßig leicht ist die Verfälschung dann nachzuweisen, wenn sie mit der ganzen Droge vorgenommen worden war, schwieriger, aber nicht, wie oft angenommen wird, aussichtslos, wenn das fertige Pulver verfälscht ist. Die vorliegende Arbeit Collins verfolgt den Zweck, diesen Nachweis durch besondere Merkmale zu ermöglichen und zu erleichtern. Er geht dabei von dem Standpunkt aus, daß sich selbst in dem feinsten Pflanzenpulver noch anatomische Elemente vorfinden, die mit Hilfe des Mikroskopes eine Identifizierung ermöglichen. Grundbedingung ist daher bei der Untersuchung der Pflanzenpulver genaue Kenntnis der Anatomie der Ipecacuanhawurzel. Die schnellste und einfachste Erklärung liefern die zwei der Abhandlung beigelegte mikroskopischen Abbildungen. Vergleicht man die beiden Zeichnungen, so sieht man sofort eine Verschiedenheit in der Größe und Form der Stärkekörner; während ferner in dem einen zahlreiche Stücke von stärkeführenden Tracheiden auffallen, fehlen diese in dem anderen gänzlich, sind aber durch in ersterem nicht vorhandene verholzte Gefäße und deren Trümmer ersetzt. Ein Vermischen zweier Pulver läßt sich demnach leicht mikroskopisch nachweisen.

Beiträge zur Kenntnis der Ipecacuanhawurzeln mit ihren Verfälschungen; von Hartwich². Verf. gab eine ausführliche und sehr sorgfältige Untersuchung und Beschreibung der Ipecacuanhawurzeln und ihrer bisher bekannten Verfälschungen. Zuerst teilte Verf. die Ergebnisse seiner Untersuchungen über den Ursprung des Namens »Ipecacuanha« mit. Als dann stellte Verf. eine Reihe Ar-

1. Journ. de Pharm. et de Chim. 1904, No. 7, 293; d. Pharm. Ztg. 1904, 1020 Abbild.

2. Arch. d. Pharm. 1904, 649.

beiten über den anatomischen Bau der Ipecacuanhawurzel zusammen. Im Anschluß daran empfiehlt Verf. die Bezeichnung Mittelrinde fallen zu lassen und statt dessen »pericambiales Rindenparenchym« zu sagen. Sodann hat Verf. die Angaben der früheren Autoren und des Deutschen Arzneibuches über die Stärkekörner der Ipecacuanha einer Revision unterzogen und zwar mit folgenden Ergebnissen: Die äußeren wie auch die inneren Rindenteile lassen zwei Formen unterscheiden, die bei der inneren Rinde jedoch schärfer getrennt sind: 1. Kleine Einzelkörner und zusammengesetzte Körner. Die Größe der zusammengesetzten Körner beträgt bis $22\ \mu$, die Anzahl der Teilkörner bis zu 7. 2. Große Einzelkörner mit bis $20\ \mu$ Durchmesser. Sie fallen durch den unregelmäßigen Umriß auf, lassen keinen zentralen Spalt wie die kleinen Körner erkennen und sind weniger lichtbrechend. Die Stärke des Holzes besteht aus kleinen Einzelkörnern oder wenig zusammengesetzten Körnern von $7-10\ \mu$ Durchmesser. Die großen Einzelkörner des Holzes fehlen vollkommen. Hiernach stimmen die Angaben des Deutschen Arzneibuches mit der Wirklichkeit nicht überein. Die Forderung einer bestimmten Größe der Stärkekörner soll die Carthagena-Ipecacuanha ausschließen vom Gebrauch. Es wurden daher auch in ihr vom Verf. die Stärkekörner untersucht und gefunden, daß in der Rinde Einzelkörner von bis $22\ \mu$ Durchmesser und Zwillings- und Drillingskörner von bis $32\ \mu$ Durchmesser und im Holz sehr viel große Einzelkörner von bis $22\ \mu$ Durchmesser vorkommen. Die Stärkekörner des Holzes können daher zur Unterscheidung von Rio- und Carthagena-Wurzel dienen. Für das Arzneibuch schlug Hartwich die Forderung vor, »daß im Pulver der Rio-Wurzel nur ausnahmsweise Körner vorkommen dürfen, die größer wie $20\ \mu$ sind«. Aus der Verschiedenheit der Stärkekörner folgert Verf. die Verschiedenheit einer früher¹ von ihm beschriebenen rotbraunen Carthagena-Wurzel von der gewöhnlichen Carthagena-Ipecacuanha. Im Holze finden sich nach dem Verf. folgende Elemente: 1. Gefäße, bestehend aus prosenchymatischen Zellen mit Hoftüpfeln, welche Löcher zeigen. Diese Löcher finden sich fast ausnahmslos nahe den Enden der Zellen, selten an der Seitenwand. Selten kommen Zellformen vor, die oben und unten fast gerade abgestutzt sind, dort die Löcher haben und also von normalen Gefäßgliedern nicht zu unterscheiden sind. 2. Tracheiden, Zellen wie die Gefäße, aber ohne Löcher. 3. Ersatzfasern, das sind prosenchymatische Zellen mit rundlichen oder schwach spaltenförmigen einfachen Tüpfeln. 4. Parenchym. Die Ersatzfasern sind zuweilen durch Querwände gefächert und es entsteht dann typisches Holzparenchym. 5. Libriformfasern. Prosenchymatische Zellen mit lang ausgezogenen Enden und schiefen, spaltenförmigen Tüpfeln. Sie sind von engerem Lumen und stärker verdickt als die anderen Zellformen. 6. Im Querschnitt der Wurzel treten zahlreiche deutlich erkennbare radiale Streifen auf, die Stärke führen und die als Markstrahlen an-

1. Dies. Bericht 1894, 187.

gesehen werden müssen. Im Längsschnitt treten sie nicht hervor, weil ihre gestreckten Zellen sich von den Ersatzfasern auf dem Längsschnitt nicht unterscheiden. Erwähnenswert ist noch, daß der Querschnitt des Holzkörpers deutlich eine äußere und eine innere Region unterscheiden läßt, von denen nur die äußere radialen Bau aufweist. Das Holz der Carthagena-Wurzel besitzt längere Libriformfasern, als Ersatzfasern, die Markstrahlen treten ganz allgemein und deutlicher hervor als bei der Rio-Wurzel. Bei der rotbraunen Carthagena-Ipecacuanha kommen außerdem, wenn auch selten, völlig normale, aus isodiametrischen Zellen gebildete Markfasern vor. Von Wurzeln aus der Familie der Rubiaceen, welche als Verfälschung der Ipecacuanha angetroffen sind, beschrieb Verf. diejenige von *Psychotria emetica* und drei weitere Drogenmuster, deren Stammpflanzen noch unbekannt sind. Weiter berichtete Verf. über die falschen Ipecacuanhawurzeln, welche zu anderen Familien gehören. In erster Linie ist behandelt: *Heteropteris pauciflora* Juss., eine Malpighiacee, welche von Mannich und Brandt¹ genau beschrieben ist. Hartwich gibt einige Ergänzungen zu diesen Untersuchungen. Das Hauptinteresse in der Wurzelrinde beanspruchen die in den Parenchymzellen enthaltenen und sie größtenteils ausfüllenden Klumpen, die amorph zu sein scheinen, nach dem Quellen in Chloralhydrat aber fein kristallinische Nadeln erkennen lassen und welche Hartwich geneigt ist, für Inulin zu halten. Im Holz hat Hartwich entgegen der Angabe von Brandt Tracheiden mit seitlichen Löchern wie bei der echten Ipecacuanha gefunden. Von Polygalaceenwurzeln lagen Verf. 3 Muster vor, welche alle im Bau völlig identisch waren. Die Stammpflanze dieser Droge ist nicht mit Sicherheit bekannt, Verf. vermutet, daß dieselbe von *Polygala angulata* D. C. stammt. Von Violaceenwurzeln wurden verschiedene *Ionidium*arten aufgeführt und teilweise deren Wurzeln beschrieben. Für die Beurteilung des Pulvers der Ipecacuanhawurzel stellte Verf. folgende Gesichtspunkte auf: Es ist falsch, den Tracheidengefäßen einen besonders großen Wert für die Erkennung der Droge beizulegen, da sie auch in anderen Pflanzen vorkommen. Sie dürfen natürlich nicht fehlen, sind aber bei Abwesenheit nicht beweisend. Da in der echten Ipecacuanha auch Gefäße mit gerade abgestutzten Enden sowie Ersatzfasern und Parenchym vorkommen, so darf man aus ihrem Vorhandensein im Pulver niemals auf eine Verfälschung schließen. Ein großes Gewicht ist auf die Untersuchung der Stärkekörner zu legen, und namentlich die Stärke des Holzes kann zur Erkennung und Unterscheidung der Droge dienen. Zur Bestimmung der verschiedenen Ipecacuanhawurzeln und ihrer Verfälschungen stellte Verf. eine ausführliche Tabelle auf.

Über eine neue Verwechslung der Ipecacuanhawurzel berichtete W. Brandt². Dem Verf. waren von der Firma Gehe & Co. in Dresden drei sog. Ipecacuanhasorten übergeben, die von einer Hamburger Firma angeboten und deren Herkunft und Abstammung

1. Dies. Bericht 84.

2. Apoth.-Ztg. 1904, 102.

unbekannt war. Die Wurzeln sahen sich äußerlich durchaus nicht ähnlich. Es gab Stücke mit brauner, grauer und fast schwarzer Farbe. Einzelne waren gewunden, andere fast gar nicht, keines aber nicht einmal annähernd so stark gewunden, wie die echte Wurzel. Einige sind außerordentlich dünn, andere stärker, bis 4 mm dick. Diese haben entweder eine stark verdickte Rinde oder besitzen bei sehr starkem Holze eine schmale Rinde. Demnach gehören sie dem oberen Teile, der in den Pflanzenstengel schließlich übergeht, an. Während manche verzweigt sind, tragen die meisten mehr oder minder zahlreiche, sehr feine Nebenwurzeln. Die mikroskopischen Bilder der Querschnitte gleichen sich schon mehr. Unter einer meist sehr dünnen, aus sehr wenigen Zelllagen bestehenden, intensiv braunen Korkschicht liegt ein breites Rindenparenchym. Die Zellen desselben sind ziemlich regelmäßig angeordnet und voll mit Stärke gefüllt, während eine große Anzahl von Rindenzellen Raphidenbündel von Calciumoxalat enthalten. Diese Raphidenschläuche treten hier viel häufiger als bei der echten Wurzel auf. Auch sind die Nadeln größer als dort. Die Stärkekörner sind meist einfach, zuweilen auch zu wenigen zusammengesetzt. Die einfachen erreichen eine mittlere Größe von 18 bis 20 bis 22 μ , sind rund, elliptisch oder eiförmig und haben ungefähr in der Mitte ein Schichtenzentrum oder einen zwei- bis dreistrahligem Spalt. Die Schichtung ist sehr fein. Diese so beschaffene Rinde umgibt das zentrale Gefäßbündel. Die Endodermis ist nicht gut wahrzunehmen. Sie besitzt keine Verdickung an den Membranen. Das Leptom bildet einen schmalen Streifen um das immerhin ziemlich starke Holz, von dem es durch ein schmales Kambium getrennt ist. Im Hadrom finden sich sehr zahlreiche, auf dem Querschnitt etwas radial gestreckt erscheinende Gefäße, die mit kleinen Hof-tüpfeln in großer Zahl versehen sind. Ferner sind Ersatzfasern und Tracheiden vorhanden und endlich wird das Holzgewebe von sehr zahlreichen sekundären Markstrahlen durchzogen, während ein Mark fehlt. Die Weite der Gefäße schwankt, in radialer Richtung gemessen, zwischen 40 und 55 μ , in tangentialer zwischen 20 und 40 μ . Der Querschnitt derjenigen Stücke, welche in der Nähe des Wurzelhalses gesessen haben, zeigt ein anderes mikroskopisches Bild. Man sieht eine sehr schmale Rinde, deren Zellen tangential gestreckt und mit sehr derben Membranen, in welche sich meist noch gelbe und braune Farbstoffe eingelagert finden, versehen sind. Stärke enthält die Rinde nicht, dagegen meist sehr große Mengen Oxalat in großen Drusen, sowie auch Nadeln. Manchmal findet man beide Kristallformen neben einander. Nach allem diesen sind die beschriebenen Wurzeln sowohl makroskopisch wie auch mikroskopisch von der echten *Ipecacuanhawurzel* leicht zu unterscheiden.

Eine falsche *Ipecacuanha*; von E. M. Holmes¹. Auf dem Londoner Markte wurde eine der echten *Ipecacuanha* sehr ähnliche Wurzel angeboten, die der Gattung *Richardsonia* entstammt. Die

1. Pharm. Journ. 1904, 712.

dem Verf. zur Untersuchung übersandten Proben zeigten die eigenartigen Stärkekörner, die nadelförmigen Raphiden, die porösen Gefäße und die Holzfasern, wie sie von Greenish und Collin als charakteristisch für die von ihnen als »undulated ipecacuanha« bezeichnete Wurzel angegeben werden. Nach Mitteilungen von J. C. Umney ist von einem Händler ein großer Posten dieser Wurzel aufgekauft worden, und es ist nicht unmöglich, daß dieselbe zum Zwecke der Verfälschung der echten Ipecacuanhawurzel, namentlich des Pulvers, Verwendung finden wird. Sie kann durch die oben angegebenen Merkmale von der echten Wurzel unterschieden werden, welche keine porösen Gefäße und Holzfasern, dafür aber Tracheiden enthält. Unter der Lupe zeigt die Oberfläche hier und da Querrisse, aber nicht die der echten Ipecacuanha eigentümlichen erhabenen Ringe. Umney hat einen Alkaloidgehalt der falschen Wurzel von etwa 0,12 % festgestellt.

Für die Bestimmung des Alkaloidgehaltes der *Radix Ipecacuanhae* empfiehlt Léger¹ die für die Bestimmung des Alkaloidgehaltes in Samen *Strychni* angegebenen Methoden². Das erstere Verfahren jedoch mit folgenden Abänderungen: Zu dem Äther-Chloroformgemisch setzt man 2 ccm 10 %ige Ammoniakflüssigkeit und 8 ccm Wasser hinzu. Ferner mazeriert man nur 1 Stunde lang und setzt, damit sich das Pulver zusammenballt, 10 ccm Wasser hinzu. Schließlich filtriert man 100 ccm, entsprechend 10 g Pulver, von der ätherischen Lösung ab.

Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in *Radix Ipecacuanhae* empfiehlt Panchaud³ folgende Methode: 6 g feingepulverte Brechwurzel werden in einer Arzneiflasche mit 120 g Äther übergossen und während 10 Minuten häufig umgeschüttelt. Nach dieser Zeit gibt man 5 ccm 10 %ige Ammoniakflüssigkeit hinzu und schüttelt nun während 1 Stunde häufig kräftig um. Man läßt noch 5 Minuten ruhig absetzen und gießt 100 g der klaren ätherischen Lösung in ein tariertes 300 ccm fassendes Erlenmeyerkölbchen, destilliert auf 20 g ab, gibt 10 ccm Wasser hinzu, 5 ccm Alkohol und 3 Tropfen Haematoxylinlösung, titriert mit $\frac{1}{10}$ N-Salzsäure bis zur rotbraunen Färbung der wäßrigen Schicht, verschließt mit einem Kork und schüttelt kräftig durch. Darauf gießt man 30 ccm Wasser hinzu und titriert nun unter häufigem Verschließen und kräftigem Umschütteln zu Ende, bis die wäßrige Lösung eine zitronengelbe Färbung angenommen hat und eine weitere Aufhellung bei erneutem Säurezusatz nicht mehr stattfindet. 1 ccm $\frac{1}{10}$ N-Salzsäure entspricht 0,0241 g Emetin und Cephaëlin.

Zu der Bestimmungsmethode des Alkaloids in *Radix Ipecacuanhae* von Panchaud bemerkte G. Fromme⁴, daß die Methode außerordentlich einfach ist und richtige Resultate gibt. Fromme empfiehlt noch, den Äther vom Auszuge ganz abzudestillieren, da

1. Journ. de Pharm. et de Chim. 1904, 479. 2. Dies. Bericht 88.
3. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1903, 533.
4. Geschäftsbericht von Caesar & Loretz, Halle, Sept. 1904.

er bei partiellem Abdestillieren öfters höhere Resultate bekam, als bei vollständigem Abdestillieren. Etwas mehr oder weniger Wasserzusatz ist nach seinen Erfahrungen ohne Einfluß auf das Resultat. Verf. hat eine Ätherlösung, die für fünf Analysen ausreichte, mit 10 ccm Wasser ausgeschüttelt, das abgelassene, alkalisch reagierende Wasser mit Äther ausgeschüttelt, diesen im gewogenen Kölbchen abgedunstet und den Rückstand gewogen. Der Rückstand betrug 0,0015 g, die zu ihrer Neutralisation 0,6 ccm $\frac{1}{100}$ N-Säure erforderten = 0,001446 g. Für die Extraktion des Alkaloïds genigte $\frac{1}{2}$ Stunde, besonders bei der Verwendung von feinem Pulver, vollkommen.

*Die Samen von *Spermacoe hispida* Linn.* wurden von E. M. Holmes¹ untersucht. Sie sind kleine braune, kaffeeähnliche Samen, aber nicht größer als Leinsamen. Sie stammen aus Ceylon und sollen in Dosen von $\frac{1}{2}$ bis 1 Drachme Anwendung bei Diarrhöe und Dysenterie finden. Interessant ist noch die Bemerkung, daß sie in Deutschland eine Substitution für Kaffee darstellen sollen. Einen weiteren Beitrag zur Kenntnis der Samen von *Spermacoe hispida* lieferte David Hooper² im Anschluß an den Artikel von Holmes. Auch hier wird die große Ähnlichkeit mit Kaffeebohnen hervorgehoben, sowie ferner die Möglichkeit bezeichnet, sie als Kaffeesurrogat zu verwenden. In der Größe unterscheiden sie sich zwar erheblich von diesen — sie sind nur ca. 2 mm breit und 3,5 mm lang —, sollen aber geröstet einen stark kaffeeähnlichen Geruch besitzen. Eine Analyse des Pulvers ergab folgende Zahlen: Wasser 10,75, Fett 9,12, Eiweiß 12,44, Kohlehydrate 37,76, Cellulose 23,23, Asche 6,70 %.

Rutaceae.

*Über *Lunasia costulata*; von W. G. Boorsma³.* *Lunasia costulata* ist ein in Java seltener Baum. Die Bevölkerung hat keinen Namen für die Pflanze, ebensowenig sind ihr die Eigenschaften derselben bekannt. Dagegen wird auf den Philippinen die Rinde von *Lunasia amara* Blanco als Arzneimittel sowie zur Bereitung eines Pfeilgiftes benutzt, das harte Holz kann zur Anfertigung von Pfeilspitzen dienen. Aus *Lunasia costulata* hatte Verf. früher⁴ ein amorphes, bitter schmeckendes, nicht flüchtiges Alkaloïd Lunasin dargestellt, welches aber schon vorher von Lewin⁵ in kristallinischem Zustande erhalten war. Bei der eingehenderen Untersuchung fand nun Verf., daß außer dem wasserlöslichen Alkaloïde noch andere Basen in der Rinde vorhanden sind und außerdem ein fettes Öl. Um die Basen zu isolieren, entfernte Verf. dieses fette Öl durch Extraktion mit Petroläther. Die erste Base, welche der Verf. mit *Lunacrin* bezeichnet, stellt weiße, scharf schmeckende seidenartige Nadeln dar, welche in Alkohol,

1. The Pharm. Journ. 1904, 496. 2. Ebenda 699; d. Pharm. Ztg. 1904, 682. 3. Bull. de l'Institut Botanique de Buitenzorg XXI, 8. 4. Dies. Bericht 1900, 5. 5. Lewin, Toxikologie 2. Aufl., 271.

Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Essigäther leicht löslich sind, sehr wenig in Petroläther. In Wasser sind dieselben sehr wenig löslich, besser in heißem. Die Base ist stickstoffhaltig und schmilzt bei $87-88^{\circ}$, nach vorsichtiger Erwärmung auf dem Wasserbade und schließlich bei 105° schmilzt dieselbe bei 114° , wahrscheinlich infolge Verlustes von Krystallwasser. Schwefelsäure löst das Lunacrin zu einer farblosen Flüssigkeit. In derselben verursacht Kaliumdichromat beim Hin- und Herbewegen intensiv lila gefärbte Streifen, zerreibt man das chromsaure Salz, so wird die Lösung purpurrot, später dunkelgelb. Vanadinsaures Ammon gibt ähnliche Reaktion. Die grüne Lösung von Kaliumpermanganat in Schwefelsäure wird von Lunacrin schön purpurrot gefärbt. Das Lunacrin ist ein Herzgift. Die zweite Base *Lunacridin* ist in Wasser auch in der Siedehitze nur sehr wenig löslich, löst sich dagegen leicht in Alkohol, Äther, Essigäther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff sowie auch ziemlich gut in Petroläther. Lunacridin bleibt beim Verdunsten seiner Lösungen zunächst firnißartig zurück, wird dann aber nach längerer Zeit kristallinisch. Dasselbe ist nur schwach basischer Natur und enthält Stickstoff. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich dasselbe farblos und gibt mit Kaliumdichromat blaugrüne Streifen. Das Lunacridin ist, wenn auch die Wirkung eine schwächere ist, als diejenige des Lunacrin, ein Hergift. Das *Lunasin* bildet den einzigen bitteren Bestandteil der Lunasiarinde. Es besteht aus weißen Kristallnadeln, welche außerordentlich bitteren Geschmack haben. In Wasser löst es sich besonders leicht, mit kaum alkalischer Reaktion. Leicht löslich ist es ferner in Alkohol und in Chloroform, schwer oder fast garnicht in Äther, Essigäther, Petroleumäther, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Der Schmelzpunkt liegt bei 143° , konz. Schwefelsäure gibt eine sehr schwach gelblich-grünliche Lösung, welche durch Kaliumbichromat, molybdänsaures und vanadinsaures Ammon mehr grün gefärbt wird. In Ammoniak oder konz. Natriumcarbonatlösung löst sich das Lunasin leicht auf, in letzterem Falle wird jedoch allmählich eine Trübung gebildet, während Natronlauge in konzentrierten Lösungen sofort eine Fällung bewirkt. Letztere wie die durch Natriumcarbonat nach einiger Zeit bewirkte Ausscheidung kann durch Äther ausgeschüttelt und isoliert werden. Dieses Produkt zeigt dann alle Eigenschaften des Lunacridins, welches demnach durch Einwirkung von Alkalien aus Lunasin entstehen kann, Bleihydroxyd greift dagegen Lunasin nicht merklich an. Lunasin wirkt ebenfalls als Herzgift. Die Untersuchung der Lunasiablätter lieferte von den mit der Rinde erhaltenen zum Teil abweichende Resultate. Lunacrin und Lunacridin sind nur in geringer Menge vorhanden, Lunasin dagegen in ziemlich beträchtlicher Quantität. Außerdem fand Verf. noch eine vierte Base, welche er *Lunin* bezeichnete. Letzteres besteht aus farblosen, prismatischen Kristallen, welche in Wasser so gut wie unlöslich sind, in Alkohol, Benzol und Chloroform sich leicht lösen, weniger in Äther und Essigäther. Es ist nur eine schwache Base, dieselbe

schmilzt bei 219°, und bleibt aus der Lösung in Äther u. s. w. zunächst amorph zurück, wird aber bald kristallinisch. Sowohl im amorphen wie im kristallinen Zustand ist es völlig geschmacklos. Verf. konnte beim Lunin ebenfalls eine Wirkung auf das Herz feststellen. Das Lunasiaholz enthält Lunasin, wahrscheinlich auch Lunacridin; statt des Lunacrins fand Verf. in geringer Menge ein scharf schmeckendes Alkaloid, welches in angesäuertem Wasser sich leicht löste, mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure keine Farbenreaktion gab und erst bei 160° unter Bräunung zu schmelzen anfang.

Sapotaceae.

Die Samen von *Palaquium oblongifolium*; von A. W. K. de Jong und W. R. Tromp de Haas¹. Die Untersuchung der Kerne, welche 85 Gew.-% der Samen ausmachen, ergab: 32,5 % Fett, 4,8 % Eiweißstoffe, 2,1 % Rohfaser, 1,6 % Asche, 45 % Wasser, 14 % Kohlehydrate. Das Fett wird bei 38° weich, schmilzt bei 40°, Säurezahl 4,2, Ätherzahl 197, Verseifungszahl 201,5, Jodzahl 34,3, Hehnersche Zahl 95,9. Die Menge der Glyceride wurde nach Benedikt und Zsigmondy bestimmt, die der nicht flüchtigen Fettsäuren durch direkte Wägung und die Ölsäure nach Kremel. Es wurden gefunden: Glyceride 10,48, nicht-flüchtige Fettsäuren 95,90, Ölsäure 34,52. Die Fettsäuren schmolzen bei 60°, ihre Säurezahl war 203. Die gesättigten Fettsäuren schmolzen bei 67,5°. Durch fraktionierte Fällung der alkoholischen Lösung mit einer wässrigen Lösung von Magnesiumacetat wurden drei Fraktionen erhalten. Aus den Schmelzpunkten dieser ergibt sich, daß ein Gemenge von Stearin- und Palmitinsäure vorliegt. Das Gemenge enthält etwa 90 % Stearin- und 10 % Palmitinsäure. Die ungesättigte Fettsäure war flüssig und wurde als Ölsäure erkannt. Das Fett besteht aus 57,5 % Stearinen, 36 % Oleinen und 16,5 % Palmitinen.

Auf die Bedeutung des *Schibaumes* in Togo machte Zech² aufmerksam, nachdem bereits Semler im Jahre 1887 empfohlen hatte, den wild vorkommenden Schibaum zur Kulturpflanze zu erheben. Der Schibaum (*Butyrospermum Parkii* Kotschy, auch *Bassia Parkii* Hassk., Sapotaceae) tritt in Togo lediglich in den Baumsteppen auf; er erreicht eine Höhe bis zu 12 m. Der Baum hat im allgemeinen das Gepräge eines knorrigen Steppenbaumes. Die Rinde am Stamm ist dick und mit tiefen Rissen versehen. Die länglichen, lanzettlichen, am Rande gewellten Blätter sind rings um die Zweigenden herum angesetzt und stehen ziemlich dicht. Die Blütezeit fällt in die Monate Januar und Februar, die Frucht-reife in die Monate April bis Juni. Die Schiffrüchte sind ungefähr so groß wie große Mispeln und enthalten nur einen, selten zwei Samen. Das den Samen umgebende Fruchtfleisch wird von den

1. Chem.-Ztg. 1904, 780.

2. Tropenpflanzer 1908, 418.

Eingeborenen zur Erfrischung genossen. Der Same gleicht einer Roßkastanie. Dieselben werden von den Eingeborenen gesammelt, an der Sonne getrocknet, dann werden die Schalen mit Steinen aufgeklopft und die Kerne herausgenommen. Aus denselben wird in ganz roher Weise durch Anrösten, Zerstampfen und Auskochen mit Wasser die Schibutter, von welcher im Jahre 1902 bereits 40640 kg im Werte von 45471 Mk. ausgeführt wurden, gewonnen. Durch Gewinnung des Fettes mittels geeigneter Maschinen und Verwertung der Rückstände würde die Schibaumkultur wesentlichen Nutzen abwerfen können. Die Eingeborenen verwenden die Schibutter zur Bereitung ihrer Speisen, zum Brennen sowie zu kosmetischen Zwecken; ihr Verbrauch ist mit dem des Olivenöles in Italien zu vergleichen.

Scrophulariaceae.

Digitalis und Verbascum; von J. Moeller¹. Gelegentlich der diesjährigen Apothekenbesichtigungen ist in Österreich falsches Digitalispulver, bestehend aus den Blättern von Verbascum, vorgefunden worden. Als Bezugsquelle wurde eine Grazer und eine bedeutende deutsche Drogenfirma angegeben. Von einer absichtlichen Fälschung kann keine Rede sein, offenbar hat eine Verwechslung des Rohmaterials stattgefunden. Der anatomische Bau der Blätter ist wesentlich verschieden. Die Verbascumblätter zeichnen sich dadurch aus, daß sie quirlästige Sternhaare tragen, die höchst charakteristisch sind und mit den Gliederhaaren der Digitalisblätter unmöglich verwechselt werden können. Die Haare der Digitalisblätter sind einfach, zartwandig, schlaff, handschuhfingerförmig. Außerdem besitzen beiderlei Blätter Drüsenhaare; auf kurzem, ein- oder mehrzelligem Stiel sitzt ein Köpfchen, das oft durch eine vertikale Wand geteilt, also zweizellig ist. Bei Verbascum sind die einzelligen Köpfchen oval und die zweizelligen quer verbreitert, bei Digitalis sind die ersteren kugelig, die letzteren fast ausnahmslos am Scheitel gekerbt. Bei der mikroskopischen Untersuchung der Blattpulver haben die Drüsenhaare jedoch wenig zu bedeuten, da sie meist zerrieben, daher nur mit Mühe aufzufinden sind. Auch die Gliederhaare der Digitalis erleiden das gleiche Schicksal. Dagegen können die quirlästigen, starren Haare des Verbascumblattes nie bis zur Unkenntlichkeit zerstört werden. Auch im feinsten Pulver finden sich charakteristische Bruchstücke derselben. Die abgebrochenen Quirle haben große Ähnlichkeit mit den Sternhaaren der Malven, da diese aber nicht gestielt sind, können sie bei einiger Aufmerksamkeit von den Verzweigungen des Verbascumhaares wohl unterschieden werden.

Physiologische Wertbestimmung von Digitalisblättern. A. Wolff² hat Brunnengraebersche Digitalistabletten aus diesjährigen Blättern von R. Kobert untersuchen lassen, wobei festgestellt wurde,

1. Pharm. Post 1904, 677.

2. Therap. d. Gegenw. 1904, 526.

daß die Blätter nur den dritten Teil des Wirkungswertes der vorjährigen Blätter repräsentierten. Der Minderwert der Blätter dieses Jahres dürfte nach Wolff wohl auf die anhaltende Dürre zurückzuführen sein. Da nun Kobert festgestellt hat, daß die Brunnen-graeberschen Digitalistabletten frei von krampferregenden Zersetzungsprodukten sind, so dürfte es sich nach Meinung dieses Autors empfehlen, für ein wirksames Digitalisinfusum zu verordnen: Inf. Tabl. Digitalis 3 (!):200. Von den Tabletten als »Ersatz für das Digitalisinfusum« wäre in diesem Jahre zu verordnen: »2 Stück zur Zeit zu nehmen«. Gegen diese Ausführungen wendete sich Focke¹. Er wies zunächst darauf hin, daß Kobert sich garnicht über die diesjährigen Digitalisblätter im allgemeinen, sondern nur über die diesjährigen von Wolff benutzten Blätter geäußert habe. Die beiden Behauptungen von Wolff, daß einerseits die Digitalisernte dieses Jahres minderwertig sei und daß andererseits ein solcher Minderwert durch anhaltende Dürre bedingt sein könne, widersprechen geradezu den Tatsachen; genau das Gegenteil ist wahr. Die von Fromme ausgeführten zahlreichen Digitoxinbestimmungen haben längst ergeben, daß die Blätter an Digitoxin stets gehaltreicher waren nach trockener Witterung und von trockenen Stellen als nach feuchter Witterung und von feuchten Stellen. Diese Tatsache ist auch von anderen Autoren bestätigt. Und da der Digitoxingehalt, wenn er auch im einzelnen dem Wirkungswert nicht parallel geht, doch im großen und ganzen bei frischen Blättern die Stärke der pharmakologischen Wirkung am Krankenbette bedingt, so ist jene allgemeine Tatsache auch jedem Apotheker bekannt, der eigene Erfahrung im Sammeln der Blätter besitzt oder sich sonst um diese Droge bekümmert hat. Über die diesjährigen Digitalisblätter ist folgendes zu berichten: Während Verf. nach den Untersuchungen der letzten drei Jahre, die wegen zeitweiser Regenperioden für den Gehalt der Digitalispflanzen nicht besonders günstig waren, sagen konnte, daß im Juni die Werte gewöhnlich unter 5,0 seiner Skala liegen, daß im Juli und August aber ein Wert von 5,0 bei raschem, scharfem Trocknen selbst in schlechten Jahren immer erreicht werde und deshalb als Normalwert gelten möge, haben 17 von ihm in diesem Sommer auf Veranlassung von Caesar & Loretz untersuchte frische Harzer Proben ergeben, daß die Ernte von Ende Juni bis Mitte Juli Werte von durchschnittlich 5,2 der Skala, von Ende Juli bis Mitte August Werte von durchschnittlich 7,2 und von Ende August und Anfang September Werte von durchschnittlich 5,0 der Skala ergab. Kurzum: »Der Sommer 1904 war seit Jahren für die Digitalisernte der beste und gerade wegen seiner anhaltenden Dürre«. Gegen die Schlußfolgerung von Wolff, wenn der Wirkungswert der Digitalisblätter alljährlich bekannt gegeben würde, müßte sich hiernach die Verordnungsweise richten, erhob Focke nachdrücklich Einspruch, weil die irrige Auffassung von der »Werteinstellung« geeignet erscheint,

1. Therap. d. Gegenw. 1904, 527.

diesen Begriff wieder völlig zu verwirren. F. erklärte diesen Begriff wie folgt. Unter Werteinstellung der Digitalisblätter versteht man folgendes Verfahren: Bei einer größeren Zahl frisch geernteter, rasch und scharf getrockneter Blätterposten wird für jeden der physiologische Wert festgestellt. Je nach der Höhe ihrer Werte werden die verschiedenen Posten dann in solcher Zusammenstellung, einander ergänzend, gleichmäßig gemischt, daß die daraus hervorgehenden griesförmig gepulverten Folia Digitalis stets einen konstanten Wert besitzen! Der Arzt braucht also durchaus nicht in dem einen Jahre niedrig, im andern höher zu dosieren; die Blätter sind immer gleichmäßig stark. Sie besitzen diejenige normale Stärke, die von den Lehrbüchern für die übliche Dosierung vorausgesetzt wird (etwas über 5,0 der Fockeschen Skala); sie sind nicht nur frei von krampferregenden Zersetzungsprodukten, sondern bleiben auch bei trockener Aufbewahrung jahrelang unverändert haltbar. Es genügt zu verordnen: Folia Digitalis titrat. oder Fol. Digit. (eingestellt).

Folia Digitalis. Caesar u. Loretz¹ wiesen darauf hin, daß sie nach wie vor das Einsammeln der Digitalisblätter nicht vor Anfang Juli vornehmen lassen. Eine frühere Einsammlung ist durchaus verwerflich, da die Blätter je nach der Witterung erst von Anfang bis Mitte Juli ihren normalen Giftwert besitzen. Die Feststellung des Wirkungswerts hatten C. u. L. bisher durch Bestimmung des Digitoxingehaltes festzustellen versucht. Da aber die erhaltenen Resultate zu den von C. Focke durch die physiologische Wertprüfung² erhaltenen in keinem Zusammenhang stehen, so haben sie die seitherige chemische Prüfung fallen gelassen und sind nun zur physiologischen Wertermittelung übergegangen, wobei sie sämtliche von ihnen in den Handel gebrachten physiologisch geprüften Digitalispräparate der Kontrolle von C. Focke unterstellen. Digitalisblätter mit dem festgestellten normalen Giftwert $V = 5,0$ lassen sich nach den letztjährigen Erfahrungen in entsprechenden Mengen liefern und für die dauernde Konservierung resp. gleichmäßige Giftwirkung derselben ist nur von Hause aus ein völliges Austrocknen der Blätter und eine jeglichen Luftzutritt verhindernde Aufbewahrung notwendig. Zu diesem Zwecke kann die Digitalis nicht in ganzer oder geschnittener Form in den Handel gebracht werden, sondern man muß zu einer für alle Verwendungszwecke passenden Pulverform übergehen, und es hat sich nach den seit Jahresfrist angestellten Versuchen die mittelfeine Mahlung als besonders praktisch erwiesen. Eine Garantie für den normalen Wirkungswert von $V = 5,0$ und für eine Beibehaltung dieses Wertes binnen mindestens Jahresfrist können C. u. L. dagegen nur für das physiologisch eingestellte, mittelfeine, absolut trockene Digitalispulver in den mit eigener Etikette in den Handel gelangenden Glaspackungen à 500, 250, 100, 50 und 25 g übernehmen. Die

1. Caesar u. Loretz, Halle, Geschäftsbericht 1904, September.

2. Arch. d. Pharm. 1903, 669.

Form dieses Pulvers eignet sich für alle Verwendungszwecke, sowohl für Infusa, für die Tinkturbereitung, für Pillenform, wie in Substanz, wo das absolut trockene mittelfeine Pulver sich im Porzellanmörser bei der Dispensation leicht in feines Pulver zerreiben läßt. Für die Dosierung dieses physiologisch geprüften Digitalis-pulvers gelten genau die Vorschriften des Deutschen Arzneibuches, so daß der Arzt hinsichtlich seiner gewohnten Ordination keinerlei Veränderungen zu treffen braucht.

Sesamaceae.

Über die Substanzen, welche neben dem Öl in den Sesamsamen vorkommen; von F. Canzoneri und F. Perciabosco¹. Im Anschluß an die Untersuchungen von Villavecchia und Fabris hatten sich die Verff. vorgenommen, die charakteristische Substanz zu finden, welche im Sesamöl die Baudoinsche Reaktion gibt. Sie ließen Alkohol von 96° während mehrerer Tage auf die Samen einwirken, bis er nicht mehr die Reaktion mit Furfurol und Salzsäure (Baudoinsche Reaktion, modifiziert von Villavecchia) gab; darauf wurde er destilliert und der Rückstand mit Petroläther ausgezogen, um einen großen Teil des Sesamins ($C_{22}H_{34}O_6$) zurückzulassen, einen Körper, den bereits Villavecchia und Fabris erforscht hatten. Nach Destillation des Petroläthers wurde der Rückstand verseift und diese Seife nach gründlicher Austrocknung wiederholt (ungefähr 8mal) in der Wärme mit Petroläther, zum Schluß mit Äthyläther ausgezogen. Nach dem Erkalten setzte der Petroläther wenige weiße, größtenteils aus Sesamin bestehende Flocken ab, durch vollständige Destillation des Lösungsmittels erhielt man einen harzigen Rückstand, der nachher fest wurde. Nach wiederholtem Auskristallisieren desselben aus absolutem Alkohol erhielt man die gesuchte Substanz, welche in schönen, breiten, perlmutterartigen, bei 90—92° schmelzenden Platten kristallisiert; sie ist in Alkohol, Äther und Chloroform löslich, wird durch Basen nicht verändert, durch Salzsäure, auch verdünnte und in der Kälte, wird sie in ein rotes Öl mit Phenolgeruch umgewandelt, welches selbst auch und zwar stark die charakteristische Reaktion gibt. Die wahrscheinliche Formel dieser Substanz ist $C_{18}H_{14}O_4$. Außer dieser Substanz isolierten die Verff. einen höheren Alkohol (Cholestearin), den bereits Villavecchia und Fabris erhalten hatten und dem sie die Formel $C_{26}H_{44}O + H_2O$ gegeben hatten, statt der wahrscheinlicheren $C_{26}H_{44}O + \frac{1}{2}H_2O$.

Smilaceae.

Den Nachweis der Glykosidspaltung in den Blättern von Con-vallaria majalis führte E. Senft² mit Hilfe der Phenylhydrazin-

1. Gazz. chim. italio. 38, II, 1908; d. Biochem. Centralbl. 1904.

2. Ztschr. d. Österr. Alp.-V. 1904, 861; d. Pharm. Ztg. 1904, 886.

probe. An älterem Herbarmaterial von *C. majalis* fand schon Mitlacher in den Blättern, insbesondere in der Epidermis und den angrenzenden Partien des Mesophylls massenhafte, zu Büscheln vereinigte Nadeln und Kristallaggregate, welche ganze Komplexe des Blattes eingenommen hatten, und gelangte auf experimentellem Wege zu dem Schlusse, daß es sich hier wahrscheinlich um aus-
 geschiedene Kristalle von Zucker handelte, welcher aus dem Glykoside (Convallarin?) durch Zersetzung von Pilzen abgespalten wurde. Tatsächlich erhielt er auch in den künstlich mit Schimmelpilzen infizierten, von diesen Kristallen freien Blättern, an den von Pilzen ergriffenen Stellen, ähnliche Ausscheidungen von Kristallnadeln. Die Untersuchung dieser Kristalle hat ebenfalls mit größter Wahrscheinlichkeit auf das Vorhandensein von Zucker gedeutet. Senft hat die Vermutungen Mitlachers vollauf bestätigt. Er bekam an den Stellen, wo früher die Kristalle vorhanden waren, eine reichliche Ausscheidung von Osazon in Büschelform, in dem Mesophyll jedoch nur ganz geringe Mengen.

Solanaceae.

Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in Folia Belladonnae sowie in Folia Cocae empfiehlt Léger¹ folgende Methode: Man mischt 25 g der getrockneten Blätter mit 5 g Magnesia usta und 15 ccm Wasser, läßt stehen und schüttelt nach Zusatz von 625 ccm wasserhaltigem Äther während 12 Stunden häufig um. Dann filtriert man und destilliert von 500 ccm Filtrat (= 20 g Droge) den Äther ab, löst den trocknen Rückstand wieder in 20 ccm Äther und fügt 10 ccm $\frac{1}{10}$ N-Salzsäure und etwa 20 ccm Wasser hinzu, schüttelt gut durch, läßt absetzen und zieht die wäßrige Flüssigkeit ab. Alsdann setzt man zu der ätherischen Flüssigkeit noch zweimal je 25 ccm Wasser, schüttelt gut durch und vereinigt die wäßrigen Flüssigkeiten. Dieselben werden durch ein befeuchtetes, glattes Filter filtriert und nach dem Auswaschen des Filters mit Wasser auf 150 ccm ergänzt. Dann überschichtet man mit Äther (1 cm hoch) und titriert den Überschuß der $\frac{1}{10}$ N-Salzsäure mit $\frac{1}{10}$ N-Lauge unter Zusatz von Jodeosin als Indikator in üblicher Weise zurück. Die verbrauchte Anzahl ccm $\frac{1}{10}$ N-Salzsäure gibt bei Belladonnablättern mit 0,1445 und bei Cocablättern mit 0,1535 multipliziert den Prozentgehalt der Alkaloide in den betreffenden Drogen an.

Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Folia Belladonnae empfiehlt Panchaud² folgende Methode: 12 g feingepulverte Belladonnablätter werden in einer Arzneiflasche mit 120 g Äther übergossen und unter öfterem Umschütteln 10 Minuten hingestellt. Man gibt alsdann 10 ccm 10 %iges Ammoniak hinzu und schüttelt während einer halben Stunde öfters kräftig durch. Man läßt noch $\frac{1}{4}$ Stunde ruhig stehen und gießt von der ätherischen Lösung soviel in ein

1. Journ. de Pharm. et de Chim. 1904, No. 7.

2. Schweiz. Wochenchr. f. Chem. u. Pharm. 1903, 586.

tariertes Kölbchen, als noch klar abfließt. Man wägt (10 g = 1 g Droge), bringt die Lösung in einen Scheidetrichter, schüttelt dreimal mit 30, 20 und 10 ccm 0,5 %iger Salzsäure aus, filtriert, wenn nötig, die Auszüge und bringt sie wieder in den Scheidetrichter. Dann macht man mit Ammoniak alkalisch und schüttelt mit je 40 ccm Äther dreimal aus. Die klaren ätherischen Auszüge werden aus einem genau tarierten Kölbchen abdestilliert, letzteres bei 95 bis 100° getrocknet und alsdann gewogen.

Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in Folia Belladonnae nach der Methode von Panchaud bemerkte G. Fromme¹, daß die Änderungen, welche Panchaud gegenüber der Kellerschen getroffen hat, durchaus am Platze sind. Daß reiner Äther verwendet wird, ist angängig und empfehlenswert, weil das Atropin leicht und vollständig in ihn übergeht und weil Äther nicht so leicht zur Emulsionsbildung neigt. Bei der relativ geringen Alkaloidmenge bleibt auch zweckmäßig das Klärwasser fort. Sollte beim Abgießen des Ätherauszuges dieser nicht ganz klar sein, so schüttelte man ihn in einem Scheidetrichter mit 1 g Wasser tüchtig durch; dieses nimmt die Unreinigkeiten auf und kann abgelassen werden. Falls die sauren Ausschüttelungen durch Filtration nicht blank werden, schüttelt man sie zweckmäßig nochmals mit Äther aus. Fromme hält aber die Titration der Alkaloide für sehr gut möglich und man erhält, wenn man die Alkaloide aus der sauren Ausschüttelung durch Alkalischemachen und Schütteln mit Äther in diesen überführt, und nach dem Abdestillieren des Äthers den Rückstand einigemal mit kleinen Mengen Äther aufnimmt und den Äther wegkocht, Alkaloide, die bei der Wägung und Titration übereinstimmende Zahlen geben. Fromme empfiehlt daher folgendermaßen zu verfahren: 15 g feines Pulver, 150 g Äther, 12 g Liq. Ammon. caust. (10 %) werden eine halbe Stunde unter öfterem starken Schütteln mazeriert, nach einviertelstündigem Stehenlassen 100 g (= 10 g Pulver) klar abgegossen (zweckmäßig nach Beuttner durch einen Bausch fettfreier Watte), schüttelt sie mit 30–20–10 ccm $\frac{1}{2}$ –1 %iger Salzsäure aus und filtriert diese. Sollte das Filtrat nicht blank sein, so schüttelt man es mit wenig Äther aus und trennt beide Flüssigkeiten verlustlos mit Hilfe eines Scheidetrichters. Darauf wird die saure Flüssigkeit mit Ammoniak eben alkalisch gemacht und mit 40–30–20 g Äther ausgeschüttelt, die vereinigten und filtrierten Ätherauszüge in einem tarierten Kolben durch Destillation vom Äther getrennt, der Rückstand dreimal mit je 5 g Äther übergossen und dieser jedesmal weggekocht, dann bis zur Gewichtskonstanz bei gegen 100° C. getrocknet, darauf gewogen. Zur titrimetrischen Bestimmung wird das Alkaloid in etwas absolutem Alkohol gelöst, mit ca. 20 g Wasser versetzt und mit $\frac{1}{100}$ N-Säure titriert. Indikator: Azolithmin oder Hämatoxylin. 1 ccm $\frac{1}{100}$ N-Säure = 0,00289 g Atropin.

Für die Bestimmung des Alkaloidgehaltes in Folia Belladonnae

1. Geschäftsbericht von Caesar u. Loretz, Halle, September 1904.

empfeht Beuttner¹, zunächst aus dem Blätterpulver durch Ausziehen mit verdünntem Spiritus ein Extrakt darzustellen, indem man entweder eine bestimmte Menge Blätterpulver durch Perkolation erschöpft, das ganze Perkolat eindampft und den Rückstand weiter behandelt, oder aber das Blätterpulver mit verdünntem Weingeist mazeriert und einen bestimmten Teil der Tinktur abfiltriert und eindampft. Im letzteren Falle sind der Extrakt- und Feuchtigkeitsgehalt der Droge zu berücksichtigen; Verf. nimmt auf Grund von Bestimmungen mancher Belladonnablättersorten deren Trockenextraktgehalt zu 20 % und deren Feuchtigkeitsgehalt zu 10 % an. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, filtriert, wobei Harz und Chlorophyll zurückbleiben und alsdann unter Zusatz von Ammoniak direkt mit Äther ausgeschüttelt. Es gestaltet sich die Methode folgendermaßen: 15 g des Blätterpulvers werden in einem kleinen Perkulator mit verdünntem Weingeist erschöpft. Die Hälfte des Perkolates = (7,5 g Droge) auf 12 g eingedampft und diese mit Wasser auf 15,2 g gebracht. (Die 0,2 g fallen auf Rechnung des sich ausscheidenden Chlorophylles und sind die Mittelzahl von Rückstandsbestimmungen dreier verschiedener Belladonnasorten.) Von diesen werden 12 g (= 6 g Droge) abfiltriert und diese mit 60 g Äther und 1 g 10 %iger Ammoniakflüssigkeit geschüttelt, 50 g (= 5 g Droge) abgegossen eingedampft, der Rückstand dreimal mit je etwa 5 ccm Äther übergossen und der Äther jedesmal auf dem Wasserbade verdunstet. Der Rückstand im Kolben wird in 5 ccm absolutem Alkohol aufgelöst, 10 ccm Wasser und 3 Tropfen Hämatoxylinlösung (1:100) hinzugefügt und mit $\frac{1}{10}$ N-Salzsäure in der von Panchaud (s. oben) empfohlenen Weise titriert. Im anderen Falle werden 15 g des Blätterpulvers mit 95 g verdünntem Weingeist während 24 Stunden unter häufigem Umschütteln mazeriert und 50 g (= 7,5 Droge) abfiltriert. Diese wurden auf 12 g eingedampft und mit Wasser auf 15,2 g gebracht und 12 g abfiltriert. Das Filtrat wird wie vorher behandelt. Fromme² machte nach dieser Methode verschiedene Bestimmungen und erhielt zwischen Wägung und Titration gut übereinstimmende Resultate. Die gefundenen Zahlen stimmten auch mit den nach Panchauds Methode gefundenen überein.

Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in *Folia Hyoscyami* verfährt man nach Panchaud³ in der für *Folia Belladonnae* vorgeschriebenen Weise. Nach Fromme⁴ trifft für *Folia Hyoscyami* auch das für die Alkaloidbestimmung in *Folia Belladonnae* gesagte (s. oben) zu. Ebenso empfiehlt Beuttner⁵ die von ihm für *Folia Belladonnae* (s. oben) vorgeschlagene Methode auch für *Folia Hyoscyami*, jedoch mit der Änderung, daß man wegen des erheblich

1. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1904, 103.

2. Geschäftsbericht von Caesar u. Loretz, Halle, Sept. 1904, 41.

3. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1904, 587.

4. Geschäftsbericht von Caesar u. Loretz, Halle, Sept. 1904, 51.

5. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1904, 104.

geringem Alkaloidgehaltes der Folia Hyoscyami nicht mit $\frac{1}{10}$ N-Salzsäure, sondern mit $\frac{1}{100}$ N-Salzsäure titriert.

Anbau von Capsicum annuum. Spanischer Pfeffer wird neuerdings in allen seinen Varietäten zu Konservierungszwecken herangezogen. Obwohl die Preise sehr gedrückt sind, so wird dennoch seine Kultur auch bei uns empfohlen¹; dieselbe dürfte sich freilich nur für Gärtnereien eignen, die über genügende Warmhauseinrichtungen verfügen. Capsicum verlangt auch gute Mistbeeterde und eine immerhin besondere Aufmerksamkeit in der Pflege, die durch das Pikieren in Töpfen und das spätere Auspflanzen in tiefe Mistbeetkästen bedingt wird. Die Aussaat kann im Warmhaus schon im Januar erfolgen. Als besonders empfehlenswerte Sorten werden bezeichnet: Spanischer Pfeffer (Marke Elefantenrüssel), dessen scharlachrote Schoten 25–30 cm lang werden, ferner Marke »Goldgelber monströser Riesen« (Früchte sehr groß, goldgelb und mild von Geschmack), »Prokopps Riesen« (große blutrote Früchte), »Ruby King« (scharlachrote Früchte, sehr ertragreich), »Großer, eckiger, milder Pfeffer« (große, rote Früchte von mildem Geschmacke).

Einige Beobachtungen über die Zusammensetzung der Kartoffelstärke; von A. Fernbach². Die Stärke, welche in der Kartoffel enthalten ist, ist ein Gemenge mehrerer Körper, welche sich unter einander nicht nur physikalisch unterscheiden, sondern auch, wie der Verf. zeigt, chemisch eine verschiedene Zusammensetzung aufweisen, wenigstens soweit es den Phosphor betrifft, der in der Stärke organisch gebunden ist. Die kleinen Stärkekörner sind besonders reich an Phosphor, während die großen und schweren Körner ärmer an Phosphor sind, besonders in den äußeren Schichten dieser Körner fehlt der Phosphor ganz.

Beiträge zur Chemie des Tabaks; von Richard Kießling³. Verf. machte zunächst Angaben über die Untersuchungsmethoden. Der entrippte und im Schwefelsäureexsikkator bei gewöhnlicher Temperatur vorgetrocknete Tabak wird durch Zerreibung und systematische Siebung in ein mittelfeines Pulver verwandelt unter Zurücklassung der schwerer zerreibbaren, dickeren Aderteile. Das so erhaltene Pulver bildet das Ausgangsmaterial für die Analyse. Zur Bestimmung des Wassers werden 2–3 g des Pulvers im Exsikkator bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Wassergehalt in vorgetrockneten Tabaken beträgt etwa 4–5 %. Zur Bestimmung des Aschegehaltes werden 2–3 g des Pulvers im Platintiegel vorsichtig langsam verkohlt und dann kurze Zeit abwechselnd der vollen oxydierenden Flamme des Bunsenschen Brenners ausgesetzt. Die Asche wird schnell weiß, wenn sich die Poren der kohlehaltigen Masse immer wieder mit Luft füllen können. Zur Bestimmung der Alkalinität wird die Asche in ein geräumiges Becherglas mit destilliertem Wasser übergespült,

1. Konserven-Ztg. 1904, 24; d. Pharm. Centralh. 1904, 313.

2. Compt. rend. 188, 428.

3. Chem.-Ztg. 1904, 775; d. Pharm. Centralh. 1904, 847.

titrierte Salzsäure im Überschuß zugesetzt und über Nacht stehen gelassen. Der Säureüberschuß wird dann unter Verwendung von Luteol zurücktitriert. Für die Nikotinbestimmung werden 10 g Tabakpulver mit 10 g Bimstein gemischt und mit 10 g einer Natronlauge imprägniert, die 50 g Ätznatron in 1 l enthält. Das schwach feuchte Pulver wird in einer Fließpapierhülse mit Äther extrahiert, der Äther abdestilliert und der Rückstand unter Zusatz von etwas Natronlauge mit Wasserdampf destilliert. Je 100 ccm Destillat werden für sich aufgefangen und unter Zusatz von Luteol mit Schwefelsäure titriert. Das fünfte Destillat pflegt nikotinfrei zu sein. Zur Bestimmung des Gehaltes an Tabakharzen werden 30 g Tabakpulver in der Papierhülse zunächst mit Petroläther von 40 bis 60° C. Sdp. extrahiert, bis nichts mehr aufgenommen wird. Der Petroläther wird abdestilliert, der Rückstand bei 80° im Trockenschrank 2 Stunden lang getrocknet und gewogen. Das so erhaltene Rohharz wird in starkem Alkohol gelöst und auf 0° abgekühlt, das ausgeschiedene Tabakwachs abfiltriert und mit kaltem Alkohol nachgewaschen. Das Wachs wird mehrfach in dieser Weise behandelt. Dann destilliert man den Alkohol von der Lösung ab und unterwirft den Rückstand nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure der Destillation mit Wasserdampf. Im Destillate sind dann die flüchtigen Fettsäuren enthalten. Dann trennt man das zurückgebliebene Reinharz durch Dekantieren und Filtration von der sauren wässerigen Lösung und kann aus dieser nach Zusatz von Kalilauge das durch den Petroläther dem Tabak entzogene Nikotin durch Wasserdampfdestillation gewinnen. Das Nikotianin der älteren Forscher scheint ein Gemenge von flüchtigen Harzbestandteilen, Fettsäuren und Nikotin gewesen zu sein. Die Hülse wird alsdann von Petroläther befreit und mit Äther extrahiert und der Rückstand zur Abtrennung des Nikotins mit heißem Wasser behandelt, bei 90° getrocknet und gewogen. Schließlich wird der Tabak noch mit 99%igem Äthylalkohol extrahiert. Der Alkoholrückstand wird unter Zusatz von Schwefelsäure mit Wasserdampf destilliert, um die organischen und anorganischen flüchtigen Säuren zu entfernen, die wässerige Lösung vom ungelösten Harze abfiltriert und dieses bei 100° getrocknet und gewogen. Zur Bestimmung der nichtflüchtigen organischen Säuren werden 10 g Tabakpulver mit 10 g Bimsteinpulver und mit 10 g einer 2 g Monohydrat enthaltenden Schwefelsäure in einer Porzellanschale gemengt und das mäßig feuchte Pulver in einer Papierhülse 20 Stunden in einem nur Glasschliffverbindungen enthaltenden Apparat mit Äther extrahiert. Nach beendeter Extraktion gibt man etwas Wasser in den Kolben und destilliert den Äther ab. Die wäßrige Lösung wird auf 100 ccm gebracht, wovon 50 ccm zur Bestimmung des Zitronen- und Äpfelsäuregehaltes, 50 ccm zur Bestimmung der Oxalsäure dienen. Die ersten 50 ccm werden genau mit titrierter Barytlösung neutralisiert und dann unter Umschütteln soviel hochprozentiger Alkohol zugesetzt, daß der Alkoholgehalt des Gemisches 20 Vol.-% beträgt. Dann wird rasch filtriert und ein

aliquoter, möglichst großer Teil des Filtrats mit soviel Alkohol versetzt, daß der Alkoholgehalt auf 70 Vol.-% steigt. Während der Niederschlag auf dem Filter nach dem Auswaschen mit 20%igem Alkohol aus fast reinem Baryumcitrat besteht, enthält der zweite Niederschlag fast reines Baryummalat. Der letztere Niederschlag wird erst nach dem Stehen über Nacht filtriert. Beide Niederschläge werden getrocknet und durch vorsichtiges Glühen in Baryumkarbonat verwandelt. Zur Bestimmung der Oxalsäure werden die 50 ccm mit Ammoniumkarbonat neutralisiert, mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Calciumacetat gefällt. Verf. hat die Frage studiert, ob Beziehungen nachweisbar seien zwischen der chemischen Zusammensetzung des Tabaks und seiner Güte. Aus den Ergebnissen der Untersuchung von 5 verschiedenen Sorten ließen sich bestimmte Schlüsse nicht ziehen; es bedarf noch weiterer Untersuchungen. Es fand sich nur, daß die Alkalinität der Asche und der Gehalt an Äpfel- und Zitronensäure bei gut brennenden Tabaken höher sind als bei schlecht brennenden und daß hinsichtlich des Gehaltes an Harzen das umgekehrte Verhältnis obwaltet. Ferner wurde die Einwirkung einer mit Ozon geschwängerten Atmosphäre auf Tabak studiert. Der Firma Siemens & Halske ist ein Patent erteilt worden auf ein Verfahren, Tabak durch Ozonisierung zu verbessern. Die Versuche verliefen insofern ergebnislos, als kaum rauchbare Tabake dazu verwendet wurden, die nach der Ozonisierung immer noch als kaum rauchbar zu bezeichnen waren. Soweit reicht also die Verbesserung durch Ozonisierung nicht. Es sollen nun Versuche mit rauchbaren Tabaken angestellt werden, ob diese eine Qualitätsverbesserung durch Ozonisierung erfahren. Die chemische Untersuchung ergab eine Verminderung des petrolätherlöslichen Harzes und der Zitronensäure und eine Erhöhung der durch Alkohol extrahierbaren wasserlöslichen Stoffe und der Äpfelsäure durch die Ozonisierung.

Über den Nikotingehalt des fermentierten Tabaks; von O. Anselmino¹. Tabaksarbeiter erkranken in den ersten Wochen ihrer Tätigkeit in Zigarrenfabriken fast ausnahmslos unter den Erscheinungen einer chronischen Nikotinvergiftung. Bei dieser Krankheit kann es sich um eine Staubkrankheit oder um die Wirkung der in Luft der Tabakbetriebe übergehenden flüchtigen Stoffe des Tabakblattes handeln. Von letzterem kommt hauptsächlich das Nikotin in Betracht und in diesem Falle das in freiem Zustande in den fermentierten Tabakblättern enthaltene. Verf. bestimmte nun in einer Reihe von Tabakproben den Gehalt an freiem und gebundenem Nikotin und fand folgende Resultate:

	Von dem Gesamtnikotin sind:	
	frei	gebunden
Reilinger 1901	81 %	19 %
Seckenheimer 1901	87 „	13 „
1902	75 „	25 „
Martellin 1902	94 „	6 „
Reilinger 1902	98 „	7 „

1. Ber. d. D. pharm. Ges. 1904, 139.

Bei großen Flüchtigkeit des Nikotins und der Tatsache, daß Tabak bei langem Lagern immer nikotinärmer wird, hält Verf. die Wahrscheinlichkeit für sehr groß, daß von dem freien Nikotin erhebliche Mengen unverändert in die Luft übergehen.

Verminderung des Nikotingehaltes gebrauchsfertiger Tabakfabrikate. Man erhitzt die Zigarren, Zigaretten, Rauch- und Kautabake in einem geschlossenen Behälter unter allmählicher Steigerung der Temperatur auf 150—195° und entfernt gleichzeitig die hierbei entwickelten, Nikotin, Ammoniak und Wasser enthaltenden Dämpfe durch Kondensation an einer im Innern des Erhitzungsraumes angeordneten Kühlvorrichtung und Ableiten des Kondensates. D. R.-P. 148914. A. Falk, Wien.

Über Versuche zur Entgiftung des Tabakrauches berichtete H. Thoms¹, wobei er gefunden hat, daß durch Benutzung von Filtern aus Eisenchloridwatte das ätherische Brenzöl und Schwefelwasserstoff ganz, Blausäure etwa zur Hälfte und Nikotin, dessen Spaltbasen und Ammoniak zum größten Teile (etwa 80 %) gebunden werden. Eine vollständige Bindung der giftigen Stoffe des Tabakrauches ist nicht möglich und auch nicht zu erstreben, weil dann schließlich vom Tabakrauche nur Wasserdampf und Kohlensäure übrig blieben und der Rauchgenuß vollkommen zerstört werden würde.

Sterculiaceae.

Zur Bestimmung des Coffeins in Samen Colae, Folia Theae und Guarana schlug E. Weiß² die Kellersche Methode in folgender Fassung vor: 6 g der gepulverten Substanz bez. der bei 100° getrockneten Teeblätter werden in einem Kölbchen mit 120 g Chloroform übergossen, einige Minuten stehen gelassen, hierauf 6 ccm Ammoniakflüssigkeit hinzugefügt und die Mischung unter wiederholtem kräftigen Schütteln einige Stunden stehen gelassen. Nach vollkommener Klärung des Chloroforms werden 100 g abfiltriert und durch Destillation vom Chloroform befreit. Der Rückstand wird mit 3—4 ccm Alcohol. absolutus übergossen, zur Trockne eingedampft und der Rückstand bei gelinder Wärme mit einer Mischung aus 3 ccm Alcohol und 7 ccm Wasser aufgenommen. Sodann setzt man 20 ccm Wasser hinzu und filtriert nach einigem Schütteln durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtes Filter. Kolben und Filter werden mit Wasser nachgewaschen, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand bei 100° getrocknet und nach dem Abkühlen im Exsikkator gewogen. Das so gefundene Coffein entspricht 5 g der ursprünglichen Substanz. Nach dieser Methode wurden ermittelt: in Folia Theae nigr. mit 6,61 % Wasser 3,57 %, in Folia Theae Pecco mit 5,78 % Wasser 3,91 %, in Semen Colae 1,544 und 1,594 %, in Pasta Guarana 4,9 und 4,3 % Coffein. Es

1. Chem.-Ztg. 1904, 1.

2. Ztschr. d. Österr. Ap¹-V. 1904, 186.

wäre nach Weiß ein Mindestgehalt an Coffein zu verlangen: für Samen Colae 1,5 %, für Folia Theae 2 % und für Guarana 4 %.

Über *Kapok* und seine Verwendung in der Medizin berichteten L. Beille und P. Lemaire¹. Unter dem Namen Kapok, Pflanzendunen, versteht man die Wollhaare von Bombax- und Ceiba-Arten. Unter diesen ist es besonders Bombax anceps Pierre (Cochinchina), Bombax Ceiba L. vel Bombax Malabaricum D. C. (Indien) und Ceiba pentandra L. vel Eriodendron anfractuosum Gaertn., letzterer auch bekannt als »falscher Baumwollenbaum«, »Wattebaum«, »Käsebaum« und liefert die am meisten geschätzte Sorte, Kapok aus Java, die der aus Indien oder dem tropischen Amerika herstammenden Handelsware bedeutend vorgezogen wird. Der »Käsebaum« ist ein großer Baum, der sich überall in den Tropen der alten und neuen Welt findet: Indochina, Englisch-Indien, dem malaischen Archipel, Afrika, Antillen, Guayana u. s. w. Die hier am meisten interessierende Frucht ist eine spindelförmige, fünfächerige Kapsel, ungefähr 8 cm lang und 3 cm breit. Der Kapok selbst wird erst beim Aufspringen der Kapsel in reifem Zustande sichtbar, in Gestalt von sehr seidenartigen, rötlich-weißen Fäden, die sich nur sehr schwer mit Wasser benetzen. Sie sind außerordentlich leicht und eignen sich infolgedessen, wie Versuche zeigten, noch viel besser als Kork zur Herstellung von Schwimmgürteln und ähnlichen Rettungswerkzeugen; es sollen z. B. 200—300 g genügen, um einen Menschen von mittlerer Größe und dementsprechendem Gewicht über Wasser zu halten. Unter dem Mikroskop erscheint Kapok als zylindrische Fäden, die in sich selbst zurückgerollt sind und sich dadurch von den korkzieherartig aufgerollten Fäden der Baumwolle unterscheiden; sie sind 15—25 mm lang und 0,012—0,023 mm breit. Nur an der Basis sind sie etwas runzelig, sonst in der ganzen Ausdehnung fast völlig gleichmäßig, indem sie sich allmählich verdünnen und plötzlich wie abgebrochen erscheinen. Verf. machten noch Angaben über die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Kapoks.

Ternstroemiaceae.

Über *Schima Noronhae* Reinw. von W. G. Boorsma². Die zerstampfte Rinde des Puspabaumes wird nach Verf. als Fischgift benutzt. Die getrockneten Blumenkronen samt damit verwachsenen Staubgefäßen bilden in West-Java das Tjangkok genannte volkstümliche Arzneimittel; grob gepulvert heißen sie auch »Sari-kuning«. Die Blumenblätter sind ursprünglich weiß, werden aber beim Aufbewahren an der Luft allmählich braun, über Kalk bewahrt behalten sie die weiße Farbe. Die Blüten sind geruchlos und schmecken nicht bitter, sondern herb und scharf. In den Blüten, sowie in den Blättern und in der Rinde konnte Verf. ein saponin-

1. Bull. Sc. pharm. 1904, No. 8, 75; d. Pharm. Ztg. 1904, 1022.

2. Bull. de l'Institut Botanique de Buitenzorg XXI, 1.

artiges Glykosid nachweisen. Aus den Blüten wurde das Glykosid als ein vollkommen weißes Pulver erhalten, die Produkte aus Zweigrinde und aus den Blättern waren stets grünlich. In Wasser lösen sich die drei Substanzen in jedem Verhältnis zu stark schäumenden Flüssigkeiten, in Methylalkohol sind sie leicht, in Äthylalkohol leichter, in den übrigen Lösungsmitteln schwer oder gar nicht löslich. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung mit einer Mineralsäure bildet sich neben reduzierendem Kohlehydrat ein gelatinöser Niederschlag, der leicht von Äther aufgenommen wird. Die zerstörende Wirkung auf rote Blutkörperchen besitzen die Schima-Saponine in ziemlich hohem Maße. Außer Saponin enthalten die Blüten Gerbstoff in erheblicher Menge, Alkaloid fehlt hier, wie in Blättern und Rinde. Der Saponingehalt scheint in der Familie der Ternstroemiaceen besonders häufig vorzukommen. Die Blätter von nachstehenden Ternstroemiaceen wurden vom Verf. in dieser Richtung untersucht: *Schima Wallichii* Chois., *Adinandra lamponga* Miqu., *Gordonia excelsa* Bl., *Laplacea subintegerrima* Miqu., *Ternstroemia gedehensis* T. et B., *Pyrenaria serrata* D. C., var. *crenulata* Boerl. In allen Fällen wurde Saponin gefunden. Die Saponine wiesen aber Unterschiede namentlich im Verhalten Bleisalzen gegenüber auf. Während z. B. die Glykoside aus *Schima Wallichii* sowie aus *Adinandra lamponga* durch normales Bleiacetat vollständig aus der wässrigen Lösung gefällt werden, löst sich das *Gordonia*-saponin in Bleiacetatlösung klar auf und gibt dasselbe durch Bleiessig nur in konzentrierter Lösung eine Fällung.

Tiliaceae.

Über Flores Tiliae; von P. Carles¹. Die Lindenblüten sind ein altbewährtes populäres Heilmittel und werden auch nicht so bald aus dem Arzneischatze verschwinden. In frischem Zustande enthalten sie nicht unbeträchtliche Mengen schleimiger Stoffe, auch findet man in ihnen eine Oxydase. Reibt man frische Lindenblüten mit wenig kaltem Wasser zusammen, so erhält man einen an der Luft sich rasch bräunenden Brei, der auf Polyphenole wie die oxydasereichen Stoffe einwirkt; Guajakharz wird z. B. dadurch intensiv blau gefärbt. Die Brakteen zeigen diese Eigenschaften in geringerem Grade. Man findet in den Lindenblüten auch Mangan. Nach allem, was man über die Konstitution der Oxydasen und über die Rolle des Mangans, des »Mineralfermentes«, weiß, ist die antispasmodische Wirkung der Lindenblüten sehr wahrscheinlich auf diese Faktoren zurückzuführen. Bekanntlich zieht man in der Therapie den Lindenblütenaufguß dem destillierten Lindenblütenwasser vor, die Kranken nehmen den Lindenblütentee lieber als das destillierte Lindenblütenwasser; das beruht vielleicht auf dem Fehlen der Oxydase und des Mangangehaltes in dem Destillat.

1. Répert. de Pharm. 1904, 1.

Setzt man frische Lindenblüten 10 Minuten lang im Trockenschranke einer Temperatur von 100° aus, so wird die Oxydase zerstört, und der Schleimgehalt ist bedeutend vermindert. Bei 100° getrocknete und bei gewöhnlicher Temperatur im Schatten getrocknete Lindenblüten weisen wesentliche Unterschiede auf. Die letzteren haben ein weißgelbliches, frisches Aussehen und besitzen einen angenehmen kräftigen Geruch, die bei 100° getrockneten Blüten sind braun gefärbt, wie alte Blüten, riechen nur schwach und zerfallen leicht. — Nach diesen Beobachtungen spielt die Oxydase in den Lindenblüten eine wichtige Rolle. Da Sonnenlicht und höhere Temperaturen zerstörend auf die Oxydasen einwirken, ist es erforderlich, diese schädigenden Einflüsse beim Trocknen der Lindenblüten auszuschließen, um ihnen ihr gutes Aussehen, ihr Aroma und ihre pharmakodynamischen Eigenschaften zu erhalten.

Umbelliferae.

Die Kultur von Anis ist nach Schimmel & Co.¹ neuerdings von der Regierung in Algier angeregt worden. Die Versuche, welche man in Mustapha gemacht hat, sind vorzüglich gelungen. Die Aniskultur in der Türkei scheint immer mehr an Ausdehnung zu gewinnen. In Thüringen und Mähren hat die Aniskultur so gut wie aufgehört. Auch Chile, welches vor 20 Jahren recht ansehnliche Mengen lieferte, scheint seine Produktion selbst zu konsumieren.

Die Verteilung der Alkaloide in Conium maculatum studierten Farr und Wright², indem sie gleichzeitig ganz besonders das Verhältnis in Betracht zogen, in welchem der Alkaloidgehalt der einzelnen Pflanzenteile in verschiedenen Vegetationsstadien zu einander steht. Sie machten im Laufe ihrer Untersuchungen natürlich auch die von anderer Seite schon erwähnte Beobachtung, daß auf den Alkaloidgehalt nicht nur Bodenbeschaffenheit, Klima, Jahreszeit und Art der Kultivierung, sondern auch ganz besonders das Alter und Geschlecht des Baumes oder Strauches oder der Organe, in welchen Alkaloide enthalten sind, einen wesentlichen Einfluß ausüben. Zur Untersuchung gelangten in erster Linie selbst gesammelte und getrocknete Schierlingspflanzen. Es zeigte sich hierbei, daß der durchschnittliche Verlust beim Trocknen betrug: bei Wurzeln 77 %, Stengeln und Stielen 86 %, Blättern 79 %, Blüten 80 %, Früchten 68 %. Die Untersuchung der einzelnen Pflanzenteile während verschiedener Perioden ihres Wachstums ergab die Tatsache, daß der Alkaloidgehalt ständig zunimmt, so lange die Pflanze im Wachsen begriffen ist; eine ganz besondere Zunahme der Alkaloidmenge ist zur Zeit der Blüte und während die Frucht reift, zu verzeichnen; sie erreicht ihren Höhepunkt gegen Ende der Fruchtreife und es beginnt dann, erst langsam, schließlich aber sehr

1. Schimmel & Co., Leipzig, Herbstbericht 1904.

2. The Pharm. Journ., Febr. 13, 1904; d. Pharm. Ztg. 1904, 257.

schnell wieder eine Verminderung des Alkaloidgehaltes einzutreten. Die folgende Tabelle gibt eine schnelle Übersicht über die Verteilung der Alkaloide in den einzelnen Pflanzenteilen während verschiedener Entwicklungsstadien, die zugleich eine Bestätigung des oben Gesagten ergibt. Ferner stellten Verff. die überraschende Tatsache fest, daß der Gehalt an Alkaloiden in den untersuchten Handelsorten beinahe nur den vierten Teil betrug von der Alkaloidmenge, die in solchen Pflanzen enthalten war, welche zur richtigen Zeit, also während der vollsten Blüte, von den Autoren selbst gesammelt worden waren. In den Handelsdrogen wurde durchschnittlich 0,674 % Alkaloide gefunden, in den selbst gesammelten dagegen 2,13 %.

Prozentgehalt der salzsauren Alkaloide in verschiedenen Teilen der frischen Pflanze.						
Stand der Entwicklung	Stand- ort	Wurzeln	Stengel und Stiele	Blätter	Blüten und Blüten- teile	Grüne Frucht
Junge Pflanze, 4–6 Fuß hoch	Uckfield	0,047	0,017	0,030	—	—
4 Fuß hohe Pflanzen vor der Blüte	Hitchin	0,022	0,019	0,120	—	—
3–3,6 Fuß hohe Pflan- zen, bei Beginn der Blütezeit	Uckfield	a. Rinde: 0,081 b. Achse: 0,032	0,037	0,090	—	—
5 Fuß hohe Pflanzen in voller Blüte	Uckfield	0,050	0,064	0,187	0,236	0,906
5 Fuß hohe Pflanzen in voller Blüte	Ashford	0,018	0,012	0,075	0,066	0,725 0,975

Über *Galbanumsäure* gab v. Küylenstjerna folgende Aufschlüsse: Eine Probe nach Hirschsohn dargestellter Galbanumsäure wurde durch häufiges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bzw. durch Sublimation gereinigt; sie besaß dann den Schmelzpunkt 155–156° C. und war leicht löslich in den bekannten organischen Lösungsmitteln, schwer in heißem Wasser. Die Lösung rötete Lackmuspapier nur schwach. Galbanumsäure gibt weder die Liebermannsche Phenol- noch Cholestolreaktion. Bei der Hesse-Salkowskischen Reaktion ist die Tropfenfärbung vorübergehend rotviolett, die Schwefelsäure hellgelb gefärbt und das Chloroform bleibt farblos. Die Elementaranalyse ergab Werte, welche auf $C_{15}H_{20}O_2$ oder $C_{20}H_{26}O_2$ stimmten. Versuche, die Molekulargröße mit Hilfe des Silber- oder Baryumsalzes, sowie durch Titration mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge und Phenolphthalein zu bestimmen, führte ebenso wenig zu einem befriedigenden Ergebnis wie die Beckmannsche Gefrier- und Siedemethode. Bei letzteren wurden z. B. gefunden 1. M = 92–199, 2. M = 115–183,9,

3. M — 279—306. Die Galbanumsäure absorbiert nach dem Hüblschen Verfahren 112 % Jod, was unter Annahme einer Äthylenverbindung auf die Formel $C_{12}H_{10}O_2$ stimmt. Da ein Acetylprodukt nach Silbermanns Methode nicht darstellbar war, kann die Säure Phenolgruppen nicht enthalten¹.

Darstellung eines Heilmittels aus Karotten. Die vorliegende Erfindung betrifft ein Heilmittel für Keuchhusten, Brustkatarrh und dergl. Der Saft wird aus den Karotten gepreßt und danach kurze Zeit mit einem besonderen Fermente — einer Weinhefeart (Rheinweinhafe) — behandelt. Die Behandlung dauert nur ganz kurze Zeit, um zu vermeiden, daß eine starke alkoholische Gärung eintritt, während man andererseits erreicht, daß die Bakterien in ihrer Entwicklung gehemmt werden. Man vermeidet so ferner die schädlichen und oft gesundheitsgefährlichen Entwicklungsprodukte der Bakterien, während der verwendete Hefepilz andererseits aromatische Stoffe bildet, die dem Saft einen angenehmen Geschmack geben. Bedingung ist, daß die Hefe reingezüchtet ist. Wenn die Gärung abgebrochen werden soll, wird die Hefe entweder durch Zentrifugieren oder Filtrieren entfernt. Schließlich wird die Flüssigkeit pasteurisiert und etwas Zucker zugegeben. Dän. Pat. 7048. E. F. Boldt, Frederiksberg².

Valerianaceae.

Über Baldriankulturen in England berichtete Upsher Smith³, daß besonders in der Grafschaft Derby der wild wachsende Baldrian im Frühjahr in Kulturen übergepflanzt und im Herbst gegraben wird. Die Rhizome werden in durchlöchernten Kästen gewaschen und dann unter Dächern auf durchlässigen Unterlagen getrocknet, unter denen geheizt wird. Die dort kultivierte Pflanze ist aber nicht *Valeriana officinalis*, sondern entweder *V. sambucifolia* oder *V. Mikauii*.

Über die Veränderlichkeit der Baldrianpräparate; von M. Kochmann⁴. Das wirksame Prinzip der Baldrianwurzel ist das Oleum Valerianae, welches bekanntlich erst während des Trocknens der Wurzel unter dem Einfluß einer Oxydase entsteht. Das frische Öl ist hellbraun, reagiert nur schwach sauer und hat den bekannten charakteristischen, aber nicht unangenehmen Geruch, während altes Öl dunkelbraun ist, unangenehm riecht und stark sauer reagiert. Diese Eigenschaften des Präparates, welche darauf beruhen, daß das wirksame Prinzip des Öls, der l-Bornylester der Essig-, Butter- und vornehmlich der Baldriansäure, sich in das Borneol und die freien Fettsäuren spaltet, können dazu benutzt werden, um den Grad der Veränderungen festzustellen, welche das Öl, und infolgedessen die Baldrianpräparate überhaupt, beim längeren Lagern er-

1. Arch. d. Pharm. 1904, 583.

2. Chem.-Ztg. 1904, 1215.

3. The British Pharm. Conference; d. Pharm. Ztg. 1904, 705.

4. Deutsche med. Wochenschr. 1904, No. 2.

leiden. Da sich alte Präparate der Baldrianwurzel im Tierversuch pharmakodynamisch als unwirksam erwiesen haben, so sind die genannten Veränderungen indirekt auch gleichzeitig ein Maß für die Wirksamkeit der Baldrianpräparate. Am praktischsten hat es sich gezeigt, als Gradmesser dieser chemischen Umwandlungen durch Titration mittels Natronlauge den Säuregehalt der Präparate festzustellen. Zu diesem Zweck wurden die Tinctura Valerianae, die Tinctura Valerianae aetherea, die Kneippische Baldriantinktur aus frischen Wurzeln bereitet, ein Baldrianinfus, das Baldriandialysat Golacz, schließlich der chemisch reine Valeriansäurebornylester und das Valeriansäureäthylamid (Valyl) mehrfach untersucht. Die Präparate wurden mehrere Tage lang in einer offenen Porzellanschale dem Einfluß der Luft und des Lichtes ausgesetzt, die wässerigen Präparate außerdem noch in der Weise behandelt, daß mittels der Saugpumpe Luft durchgeleitet wurde. Dabei zeigte sich nun, daß Tinkturen verschiedener Herkunft einen verschiedenen Säuregehalt aufwiesen, und daß die Präparate nahezu durchgehends bei der genannten Behandlung saurer wurden, dabei auch in ihrem Geruch und Aussehen erhebliche Veränderungen zeigten. Nur das Valeriansäurediäthylamid, Valyl, hat sich bei allen Prozeduren als unveränderlich erwiesen.

Zingiberaceae.

Beurteilung von Ingwer. Die verschiedenen Ingwersorten des Handels unterzog Bennet einer Prüfung auf ihren Gehalt an Asche, Öl, Harz und Extrakt. Afrikanischer und Cochinchina-Ingwer zeigte sich harzreicher als Jamaika-Ingwer. Sinkt die Menge der wasserlöslichen Asche unter 1,7 % und die des wässerigen Extraktes unter 8 %, so läßt sich annehmen, daß bereits ein extrahierter Ingwer vorlag. Im allgemeinen sind die Literaturangaben über den Aschegehalt zu hoch. Die Anforderungen, die der Verf. an die officinelle Droge gestellt sehen will, sind: Das mit 90 %igem Alkohol gewonnene Extrakt soll mindestens 5 %, das kalte wässrige Extrakt soll mindestens 8,5 %, die wasserlöslichen Aschenanteile 1,5 % betragen¹.

Die Zusammensetzung von Kurkuma; von Albert E. Leach². Verf. hat drei in Amerika gebräuchliche Handelssorten von Kurkuma untersucht und folgendes gefunden:

(Tabelle siehe folgende Seite.)

Über Temoe-lawak (Temon Lawa) berichtete J. Reese³ folgendes: Im Wörterbuch der Pflanzenkunde für Niederländisch-Indien von G. J. Filet wird der Name Temoe-lawak geschrieben und angegeben, daß diese Droge von *Curcuma Zerumbet* Roxb. stammt. Der Wurzelstock dieser Pflanze ist in Niederländisch-Indien ein sehr gebräuchliches Mittel gegen Leberleiden; der frische

1. Ber. d. D. pharm. Ges. 1908, 18. 2. Journ. Amerik. Chem. Soc. 1904, 1210. 3. Pharm. Centralh. 1904, 861.

	China	Pubna	Aleppi
		Kurkuma	
Wasser	9,08	9,08	8,07
Asche	6,72	8,52	5,99
In Wasser lösliche Asche	5,20	6,24	4,74
Gesamt-Stickstoff	1,73	0,97	1,56
Gesamt-Ätherextrakt	10,86	12,01	10,66
Flüchtiges Ätherextrakt	2,01	4,42	3,16
Alkoholextrakt	9,22	7,28	4,87
Rohfaser	4,45	5,84	5,88
Reduzierende Substanz (Inversion durch Säure)	48,69	50,08	50,44
Stärke nach der Diastasemethode	40,06	29,56	33,03.

Wurzelstock wird zerstoßen und mit wenig Wasser ausgepreßt. Von diesem Saft wird des Morgens ein kleines Weinglas voll getrunken. Da der frische Wurzelstock nicht zu jeder Zeit zu haben ist, wird in den meisten Apotheken der oben erwähnte Saft eingedampft und zu Pillen verarbeitet. Temoe-lawak wirkt, wie aus dem Gebrauche anzunehmen ist, abführend.

Zygophyllaceae.

Über den Einfluß gewisser Salze und organischer Substanzen auf die Oxydation des Guajaks mittels Wasserstoffsuperoxydes; von E. G. Willcock¹. Die Oxydation wird beschleunigt durch die Chloride von Ammonium, Lithium, Kalium, Baryum, Eisen und Aluminium, durch die Bromide von Natrium und Kalium, durch Kaliumjodid, Natriumfluorid und Kaliumnitrit, während Ammonium-, Kalium- und Baryumnitrat sowie Natrium-, Kalium- und Magnesiumsulfat keinen nennenswerten Einfluß haben. Hieraus ergibt sich, daß 1. der Einfluß des Salzes durch die Natur des Anions bestimmt wird, und daß 2. Halogensalze als eine Gruppe die Oxydation beschleunigen. Ferner üben die Säuren der Essigsäurereihe keine beschleunigende Wirkung aus, aber die Metallsalze der niederen Glieder der Reihe haben einen geringen Einfluß; Kohlehydrate und Proteide sind ohne Wirkung. Formaldehyd wird gewöhnlich als ein Oxydationsmittel für Guajak beschrieben, diese Wirkung dürfte aber wahrscheinlich Verunreinigungen zukommen. Käufliches Glycerin oxydiert das Guajak leicht, auch hier dürfte die oxydierende Wirkung Verunreinigungen zuzuschreiben sein. Denn wenn Glycerin unter vermindertem Druck im Dunkeln frisch destilliert ist, so wirkt es selbst nicht ein, wenn schon es wie Methyl- und Äthylalkohol sowie Äthylenglykol die beschleunigende Wirkung der Metallhaloide bei gewöhnlicher Temperatur (15—25°) unterstützt. Diese Substanzen üben jedoch alle, bei 50—70°, einen verzögernden Einfluß aus. Die Kohlehydrate Dextrose, Laevulose, Rohrzucker, Maltose, Dextrin, Stärke, Glykogen sowie Mastix verringern die beschleunigende Wirkung der Salze.

1. Chem.-Ztg. 1904, 1174.

B. Arzneischatz des Tierreiches.

Die Cantharidinbestimmung in den Canthariden führt man nach Panchaud¹ folgendermaßen aus: 15 g feingepulverte Canthariden werden in einem Arzneiglase mit 150 g Chloroform übergossen und während einer halben Stunde häufig umgeschüttelt. Alsdann gibt man 1 g Schwefelsäure hinzu und schüttelt nun noch während einer Stunde häufig kräftig durch. Alsdann filtriert man von dem Gemisch 100 g durch ein glattes Filter von 18 cm Durchmesser in ein Erlenmeyerkölbchen von 200 ccm Inhalt und destilliert das Chloroform völlig ab. Den Rückstand übergießt man nun mit 10 ccm Petroläther, schwenkt gut um und filtriert die Masse durch ein gewogenes glattes Filter von 7 cm Durchmesser, den im Kölbchen verbliebenen Rest des ausgeschiedenen Körpers bringt man mit neuen Mengen Petroläther auf das Filterchen, spült dieses noch einige Male mit Petroläther nach und läßt bei 50° bis zum konstanten Gewicht trocknen.

Prüfung von Cochenille; von Lyman F. Kebler². Zur Prüfung von Cochenille empfiehlt der Verf. außer der mikroskopischen Untersuchung die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes, der Mineralbestandteile und des Gehaltes an Farbstoff. Der Aschengehalt soll in guter Ware 6 % nicht übersteigen. Er wird leicht verändert durch Zusatz von Stärke, durch extrahierte Ware u. a. Zur Bestimmung des Farbstoffgehaltes kann man zwei Methoden anwenden. Nach dem einen Verfahren drückt man den Gehalt an Farbstoff durch die Anzahl Kubikzentimeter aus, welche von einer 1 %igen Ferricyankaliumlösung zur Oxydation einer gewissen Menge Cochenille in alkalischer Lösung erforderlich ist. Man digeriert 1,0 g gepulverter Cochenille mit 5,0 g Ätzkali und 20 ccm Wasser eine Stunde lang auf dem Wasserbade, verdünnt die Lösung mit Wasser auf 100 ccm und titriert einen aliquoten Teil derselben mit der Ferricyankaliumlösung bis zum Umschlag der roten Farbe in Braungelb. — Nach der anderen Methode stellt man eine Lösung von notorisch reiner Cochenille her, indem man 1,0 g Cochenillepulver mit 1,0 g Ätzkali und 20 ccm Wasser eine Stunde lang auf dem Wasserbade digeriert, die Mischung auf 100 ccm mit Wasser verdünnt und von dieser Lösung 10 ccm auf 400 ccm auffüllt. Den Farbstoffgehalt dieser Lösung nimmt man zu 100 an und bemißt danach kolorimetrisch den Farbstoffgehalt der zu prüfenden Cochenille. Einen gleichen Farbenton wie die nach der gegebenen Vorschrift bereiteten Grundlösung von reiner Cochenille erhält man auch, wenn man 12,5 ccm $\frac{1}{100}$ N-Kaliumpermanganatlösung ($0,316 \text{ g KMnO}_4$ auf 1 l) auf 100 ccm verdünnt. Nach diesen Methoden

1. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1904, 128.

2. d. Apoth.-Ztg. 1904, 247.

ist der Verf. bei der Untersuchung von 6 Sorten Cochenille zu folgenden Ergebnissen gelangt:

No.	Marke	Feuchtigkeit	Asche	Farbstoffgehalt		Verfälscht mit
				kolorimetr.	mit $K_2Fe(CN)_6$	
1	»Silber«	6,7 %	30,81 %	64	1,2 cem	Talkum
2	Pulver	6,25 „	17,25 „	50	1,0 „	Mineralstoffen
3	»Schwarz«	7,00 „	4,94 „	100	1,8 „	—
4	Pulver	6,15 „	6,00 „	100	2,0 „	—
5	»Silber«	6,88 „	3,01 „	92	1,8 „	—
6	»Schwarz«	7,73 „	4,71 „	100	1,9 „	—

Über Hirudin; von Jacoby¹. Verf. berichtete über die von Bodeng weiter ausgeführten Untersuchungen über das Hirudin. Es wurde zunächst eine Methode zur schnelleren Präparation der Schlundringe der Blutegel gefunden. Es ergab sich bei Benutzung dieses Ausgangsmaterials und nach gründlicher dreimaliger Extraktion je 24 Stunden hindurch eine gelegentlich bis 50 % höhere Ausbeute als bisher. Bei der weiteren Verarbeitung wurde durch Erhitzung der Lösungen im Kochsalzbad die Einwirkung der zur Fällung der Eiweißkörper nötigen Temperatur von 100° bei schwach-saurer Reaktion erheblich abgekürzt, was die Schädigung der Substanz verminderte. Es lehrten aber auch entsprechende Versuche, daß in neutraler Lösung eine länger dauernde Siedehitze die Substanz nicht so erheblich schädigt, wie bisher angenommen war, und ebenso, daß eine einige Zeit anhaltende saure Reaktion in der Kälte ohne erheblichen Nachteil zu sein scheint. Letzteres ermöglichte, das etwa in den Präparaten noch enthaltene Mucin ohne erhebliche Schädigung des Hirudins durch Ansäuern der Lösung in der Kälte und Zentrifugieren noch nachträglich zu entfernen. Kleine Reste Pigments konnten dann durch aufgeschwemmten Talk beim Zentrifugieren mit niedergerissen werden, so ließ sich ein eiweiß- und mucinfreies, fast weißes, wirksames Präparat darstellen. Durch eine neue Form des Dialysators gelang es auch, die stets mit Verlusten verbundene lange Dialyse wesentlich abzukürzen.

Darstellung des die Blutgerinnung aufhebenden Bestandteils des Blutegels. Dieses Verfahren unterscheidet sich von dem des Hauptpatentes dadurch, daß die fremden Eiweißstoffe mittels der Dämpfe neutraler, leicht flüchtiger organischer Substanzen gefällt werden. Die zerkleinerten Köpfe oder die aus den Köpfen präparierten Schlundringe der Blutegel werden bei 38—40° mit physiologischer Kochsalzlösung extrahiert. Die durch Zentrifugieren klar erhaltene Lösung wird darauf 4—6 Tage lang in einem geschlossenen Gefaße den Dämpfen einer neutralen, leicht flüchtigen organischen Substanz, wie Chloroform, Schwefeläther, Petroläther oder Schwefelkohlenstoff, ausgesetzt, wobei sich die fremden Eiweißstoffe als flockiger Niederschlag zu Boden setzen. Nach Abtrennung des Niederschlages wird die klare Lösung dialysiert und darauf im Vakuum über Schwefelsäure bei 40° C. nicht übersteigenden Temperaturen zur Trockne gebracht. Die wirksame Substanz wird durch

1. Dtsch. med. Wochenschr. 1904, 1786.

die 4—6 Tage dauernde Behandlung nicht geschädigt. D. R.-P. 150 805. E. Sachsse & Co., Leipzig-Reudnitz.

Gerinnungshemmende Wirkung des Kobragiftes. Dieselbe untersuchte Morawitz¹. Das Kobra(gift)plasma ähnelt am meisten dem Kinase(Gewebssaft)plasma. Bei intravenöser Injektion von Kobragift starben die Tiere sehr rasch an Atemlähmung; das Blut war, sobald das Gift sich gleichmäßig verteilt hatte, ungeronnen. Das Kobragiftplasma gerinnt auf Zusatz von Gewebssaft (Kinase), so daß also die Gerinnungshemmung nicht auf einem Mangel an Thrombogen und Fibrinogen (Fermenten, welche Gerinnung hervorrufen) zurückzuführen ist. Das Kobragift verhindert auch die Gerinnung des z. B. aus einer Wunde ausfließenden Blutes; es enthält also selbst ein gerinnungshemmendes Prinzip. Das Kobragift wirkt durch Behinderung der Entstehung des Fibrinfermentes, indem es die Aktivierung des Thrombogens durch Thrombokinase unmöglich macht. Offenbar enthält das Kobragift einen vielleicht quantitativ wirkenden Antikörper.

Prüfung von Lebertran; von E. H. Gane². Nach den Erfahrungen des Verf.s sowie nach den Mitteilungen anderer Forscher ist die einfache Salpetersäureprobe — 2 Tropfen Salpetersäure auf 15 Tropfen Tran — ein ausgezeichnetes Mittel zum Nachweis der meisten Verfälschungsmittel für Lebertran, namentlich von Ölen pflanzlichen Ursprungs. Bekanntlich tritt hierbei eine Rosafärbung ein, die bald in ein beständiges Zitronengelb übergeht. Die Salpeter-Schwefelsäureprobe ist weniger zu empfehlen; es entsteht aus der Rosafarbe ein schmutziges Braun, welches zu falschen Schlüssen führen kann. Von besonderem Wert ist die Bestimmung der freien Fettsäuren im Lebertran, deren Mengen unter Umständen eine Verfälschung mit anderen Fischölen erkennen läßt. Die Bestimmung soll in folgender Weise ausgeführt werden: Man wägt 25,0—50,0 g Lebertran genau in ein geeignetes Gefäß von 200—250 ccm Inhalt, fügt 100 ccm völlig neutralen Alkohol hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade bis zum Sieden. Hierauf versetzt man das Gemisch mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung und titriert mit $\frac{1}{2}$ N-Alkalilauge bis zur Rotfärbung. Die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Alkalilauge ergibt mit 0,141 multipliziert die Menge der in der angewandten Tranmenge enthaltenen Fettsäuren, auf Ölsäure berechnet. Feinste Norwegische oder Newfoundlander Lebertrane enthalten nicht über 1 % freie Fettsäuren, indessen kommen auch verfälschte Trane mit geringem Gehalte an freien Fettsäuren vor. Man soll sich daher nicht auf eine einzige Probe verlassen, sondern das Gesamtverhalten des Lebertrans prüfen. Die Bestimmung der Refraktion hält der Verf. für wenig wertvoll, da die von ihm ausgeführten Untersuchungen an echten und verfälschten Lebertransorten sehr nahe aneinanderliegende Zahlen ergaben.

1. Münch. med. Wochenschr. 1904, 1212; d. Pharm. Centralh. 1904, 876.

2. Amer. Drugg. and Ph. Rec. 1904, II, 186.

Praktische Erläuterungen zur Prüfung des Lebertrans; von G. Giese¹. Verf. gab für einen weniger geübten Analytiker Anweisungen zur Ausführung der im D. A.-B. IV für Lebertran vorgeschriebenen Prüfungsmethoden.

Über Lebertran; von Wiebelitz². Verf. machte darauf aufmerksam, daß Geschmack und Geruch als erstes Kriterium für die Güte des Lebertrans zu gelten haben. Der Geschmack muß milde, nicht kratzend oder ranzig sein. Die Geruchsprobe macht man am besten in der Kälte und in der Wärme; letzteres in der Weise, daß man eine kleine Menge eines einwandfreien und des zu prüfenden Tranes auf dem Wasserbade ein paar Minuten erwärmt und nun prüft. Ein echter Tran wird auch erwärmt rein riechen. Für die Bestimmung der Jodzahl ist es erforderlich, daß ein genügender Jodüberschuß vorhanden ist. Wie Verf. gefunden hat, schwankt das Resultat der Bestimmung der Jodzahl ganz wesentlich, je nachdem ein kleiner oder größerer Jodüberschuß angewendet wird.

Eine Verfälschung des Lebertrans mit japanischem Tran wird bei der Prüfung des Dorschtrans zu berücksichtigen sein, da, wie G. Weigel³ mitteilte, der japanische Tran in letzter Zeit in äußerlich sehr guter Qualität nach Europa gebracht wird. Die Untersuchung ergibt allerdings sehr bald, daß ein nach dem D. A.-B. zulässiger Tran nicht vorliegt. Zwar sind Jodzahl (145,8), Verseifungszahl (188,1) und spezifisches Gewicht (0,9255) normal, doch zeigen die Farbreaktionen mittels Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäure, sowie rauchender Salpetersäure sofort an, daß es sich um fremden bzw. japanischen Tran handelt. In Schwefelkohlenstoff gelöst und mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, gibt der hellgelbliche, wahrscheinlich auch durch Dampf gewonnene japanische Tran eine mehr veilchenblaue, bald ins Graue übergehende Färbung, mit rauchender Salpetersäure hingegen eine schöne violettblaue, allmählich in braun übergehende Färbung. Besonders letztere Farbreaktion ist so intensiv, daß sie sich schon in einem Gemisch mit Lofoten-Dampftran, welches nur 5—10 % solchen japanischen Trans enthält, sofort deutlich bemerkbar macht und die Rosafärbung des Dorschtrans völlig verdeckt.

Über Lebertran und andere Fischöle. J. F. Liverseege⁴ hat eine Reihe verschiedener Transorten untersucht und machte über seine Ergebnisse folgende Mitteilungen: Spezifisches Gewicht: Dorschtran 0,926—0,928; Haifischtran 0,962; (Arachis-), Hoi-, Wal-, Dugongöl unter 0,920. Refraktometerzahl (Zeiß) bei 25° C.: Dorschtran 76,3—80; die meisten anderen Öle unterscheiden sich hiervon sehr wesentlich, am nächsten kommen noch Menhadentran mit 80,7 und Brusmertran mit 75. Verhalten gegen polarisiertes Licht: Nur Hoi- und Dugongöl zeigten eine deutliche Drehung (—4° im 200 mm-Rohr). Hüblsche Jodzahl: 2 Sorten hatten die Jodzahl 154, 7 andere wiesen

1. Pharm. Ztg. 1904, 542.

2. Ebenda 513.

3. Pharm. Centralh. 1904, 553.

4. Pharm. Journ. 1904, 656.

Zahlen von 160—168 auf; Menhaden 174, Schellfischtran 179. Die übrigen Öle hatten eine niedrigere Jodzahl als die echten Lebertransorten; Brusmertran kam noch am nächsten mit 138. Säure- und Verseifungszahl: Die Säurezahl für Haifischtran ist 2,2, die Verseifungszahl 60. Bei den anderen Ölen betrug die Säurezahl nicht über 0,6. Die Verseifungszahl von Dorschlebertran = 185 bis 189, Dugongtran = 202. Valenta-Test: Dorschtran 93—96° C., demselben am nächsten stehend: Walfischtran 100° C. (Baumwollsamöl 90° C.). Acetylzahl: Wertlos für Robbentran, sie kann aber zum Nachweis von Schellfischtran dienen; jedenfalls ist die Bestimmung sehr zweifelhaft. Schwefelsäureprobe: Dorschlebertran, Brusmertran, Hoitran gaben eine Violettfrärbung; Brusmertran wurde bald schwarz. Die anderen Öle zeigten eine Braunfrärbung. Salpetersäureprobe (der englischen Pharmakopöe): Die meisten Dorschtrane zeigten die Eiweißzone, nicht aber die anderen Öle. Verhalten in der Kälte: Ein Newfoundlandtran, Dugong- und Walfischtran (sowie Arachisöl) gaben starke Abscheidungen. Salpetersäure-Farbenreaktion: Dorschtran gab eine feurige Rotfrärbung, wie sie keines der anderen Öle zeigte.

Über die Eigenschaften der Schlangengift-Lecithide; von E. Kyes¹⁾.

-
1. Berl. klin. Wochenschr. 1903, 958 u. 962.

II. Pharmazeutische Chemie.

A. Allgemeiner Teil.

Apparate.

Zum *Präparieren der Kork*e für *flüchtige Flüssigkeiten* empfiehlt Gallowski¹ die Kork'e vorerst mit Wasser abzuabrühen, dann leicht zu trocknen und in 50–60grädige (= 64–80 % H_2SO_4 haltige) Schwefelsäure 14 Tage bis 1 Monat zu legen und alsdann mit Wasser gut zu spülen. Derart präpariert, werden die Kork'e in 30–50 % igem Spiritus 3–5 Tage belassen, dann herausgenommen und an der Luft getrocknet. Derart präparierte Kork'e geben an äther-, benzin- oder spiritushaltige Lösungen nichts ab, eignen sich daher zur Verwahrung solcher vorzüglich. Auch werden diese Kork'e nicht mehr hart, sondern bleiben elastisch wie Kautschukstöpsel und ersetzen dieselben für Gasapparate, Schaumwein- und Mineralwasser- verschlüsse, Bierflaschen u. s. w.

Ein *Apparat für Schmelzpunktbestimmung hochschmelzender Substanzen* wurde von Fr. Kutscher und Otori² empfohlen. Verff. verwenden einen kleinen, langhalsigen Quarzkolben, in den ein gut passendes Reagensglas eingefügt wird, und zwar so, daß sein geschlossenes Ende etwa 1 cm vom Boden des Kolbens entfernt bleibt. Thermometer und Schmelzpunktröhrchen tauchen in das Reagensglas. Eine Badflüssigkeit wird nicht verwendet.

Neuer Schmelzpunktbestimmungsapparat (Bloc Maquenne). Eine neue Methode zur Bestimmung des Schmelzpunktes empfiehlt Maquenne³. Derselbe bedient sich zur genauen Bestimmung des Schmelzpunktes eines Metallblocks, also eines gleichmäßigen Wärmeleiters. Auf der Oberfläche desselben befinden sich einige Vertiefungen, die zur Aufnahme der Substanz dienen, während das Thermometer seiner ganzen Länge nach tief in den Block eingesenkt ist, so daß nur der Teil des Fadens, der für die Schmelzpunkttemperatur etwa in Frage kommt, eben sichtbar ist. Durch diese Anordnung wird eine Korrektur des Schmelzpunktes überflüssig. Die Erhitzung des »Bloc Maquenne« hat in gleicher Weise wie die des Schwefelsäurekolbens anfangs schnell und dann — ungefähr 10° unterhalb des mutmaßlichen Schmelzpunktes — sehr allmählich und vorsichtig zu erfolgen. Das Thermometer soll so tief in das Loch im Metall eingesenkt werden, daß der Schmelzpunkt auf der Skala eben sichtbar aus dem Block herausragt. Tollens und Mäther haben gelegentlich einer Arbeit über einige Hydrazone vergleichende Bestimmungen mit dem »Bloc Maquenne« und dem Kolben

1. d. Pharm. Post 1904, 454.

2. Ztschr. f. physiol. Chem. Bd. 42,

193.

3. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 2, 318.

mit konz. Schwefelsäure unternommen. Sie fanden keine großen Differenzen, jedoch erklären sie das Arbeiten nach der alten Methode schon deshalb für praktischer, weil leicht sublimierende Substanzen sich oft noch vor dem Schmelzen aus den grubigen Vertiefungen des Blocks verflüchtigen.

Einen Apparat zur Gefrierpunktbestimmung mit Hilfe fester Kohlendure zum Gebrauch bei Harn- und Blutuntersuchungen stellte F. Schlagintweit¹ her. Der komplette Apparat wird von dem Mechaniker Otto Reinig in München, Schillerstr. 21, geliefert.

Badethermometer »Modell Fitz« (D. R.-G.-M. No. 211687). Bei diesem Thermometer ist die Holzwinge unten mit einem Hohlraum versehen, der zur Aufnahme eines Teils der Badeflüssigkeit dient. Es wird hierdurch bewirkt, daß das Instrument nach Herausnahme aus dem Bade die Temperatur desselben noch eine Zeit lang genau anzeigt, da die in dem Behälter befindliche Quecksilberkugel durch das zurückgebliebene Wasser gleichmäßig erwärmt bleibt. Es ist hierdurch möglich, das Instrument in der Hand bequem abzulesen. Dasselbe wird von J. H. Fitz in Altona fabriziert².

Maxima-Thermometer mit Celluloidtäfelchen. Aus dem Bedürfnis heraus, in Krankheitsfällen mit Fiebererscheinungen die jeweilige Temperatur schriftlich niederlegen zu können, um einen schnellen Überblick über den Verlauf der Krankheit bezw. des Fiebers zu gewinnen, bringt die Firma Reinh. Kirchner & Cie. in Ilmenau i. Thür. ein Maxima-Thermometer in den Handel, das diesen Zweck in einfacher Weise erfüllt. Die Neuerung ist gesetzlich geschützt und besteht in einem an der Hülse angebrachten Täfelchen (weißes Celluloid), auf welchem Name, Datum, morgens und abends unverwischbar vorgedruckt ist, sodaß man nur die verschiedenen Rubriken auszufüllen hat. — Die Täfelchen sind an den Hülse so angebracht, daß dieselben beim Fiebermessen in keiner Weise dem Kranken hinderlich sind oder lästig fallen³.

Thermometer mit verstellbarer Skala; von A. Kühn⁴. Bei dem bisher gebräuchlichen Verschuß für Thermometer mit verstellbarer Skala sind verschiedene Mängel vorhanden. Durch die offene Rille in der Hülse ist das Thermometer fast garnicht verschlossen, sodaß die Skala von Staub und eindringenden Dämpfen sehr oft verunreinigt und undeutlich wird. Auch die Befestigung mit Siegelack oder Schellack ist sehr mangelhaft und häufig der Grund, daß das Thermometer durch Lockerwerden der Skala und der Kapsel unbrauchbar wird. Die Kapillare endet in vielen Fällen unter der Kapsel, sodaß abgetrennte Quecksilberteilchen nicht bemerkt werden können. Diesen Übelständen ist durch den von K. konstruierten Verschuß vollständig abgeholfen. Dieser schließt das Thermometer so dicht ab, daß eine innere Verunreinigung unmöglich ist. Die Skala wird durch eine Gabel mittels einer kleinen Schraube festgehalten. Die Befestigung der Hülse auf dem Glaszylinder geschieht durch Gips. Dadurch sind sämtliche Teile von Glas und Metall vollständig fest verbunden. Die Kapillare endet in einer oben runden Erweiterung unterhalb des Messingverschlusses. Thermometer mit diesem Verschuß in jedem gewünschten Intervall und feinsten Teilung liefert die Glasinstrumentenfabrik von Dr. Siebert & Kühn, Kassel.

Blindes Thermometer; nach Vorstaedter⁵. Zuweilen ist es nicht zweckmäßig, leicht erregbaren Kranken oder deren Angehörigen Gelegenheit zu geben, Temperaturmessungen vorzunehmen. V. will deshalb den Haus-Patienten und ihren Pflegern nur ein »blindes« Thermometer in die Hand geben, d. h. ein Instrument, das zwar die notwendige Messung, nicht aber das Ablesen gestattet. Er erreicht seinen Zweck durch einfache Trennung von Thermometerglas und Skala. Ersteres wird dem Patienten übergeben, letzteres behält der behandelnde Arzt, der bei seinen Besuchen das

1. Münch. med. Wochenschr. 1904, No. 14; Pharm. Ztg. 1904, 396, Abbild. 2. Pharm. Ztg. 1904, 136, Abbild. 3. Apoth.-Ztg. 1904, 574, Abbild.

4. Chem.-Ztg. 1904, 795; Apoth.-Ztg. 1904, 721, Abbild. 5. Apoth.-Ztg. 1904, 646, Abbild.

benutzte Thermometerglas mit seiner Maximum-Marke einfach in den Halter mit der Skala vollständig hineinschiebt, sofort über die Höhe der Temperatur sich unterrichtet und die Skala wieder an sich nimmt. Das Thermometer wird von der Firma Reinh. Kirchner & Co. in Ilmenau i. Thür. hergestellt und ist gesetzlich geschützt.

Zur Bestimmung des Trübungsgrades und der Farbentiefe von Flüssigkeiten hat J. König¹ in Verbindung mit der Firma A. Krüß einen Apparat *Diaphanometer* hergestellt. Das Instrument zeigt folgende Einrichtung: Über einer Milchglasscheibe sind zwei Tauchröhren angebracht, wie in dem Duboscq'schen Kolorimeter, die es gestatten, die Dicke der Flüssigkeitsschicht zu verändern. Über der linken Röhre sind dann 5 Rauchgläser von bestimmter Lichtdurchlässigkeit und ein Reflexionsprisma, über der rechten Röhre ein Glaskörper zum Ausgleichen des Lichtverlustes durch das Reflexionsprisma, ein Lummer-Brodhunscher Prismenkörper und ein Okularrohr angebracht, in dem sich ein rotes und ein grünes Glas verschieben läßt. Im Gesichtsfeld wird der Mittelstreifen von dem linken, die Seitenränder von dem rechten Tauchrohre beleuchtet. Man füllt nun in die Gefäße der Tauchrohre die zu prüfende Flüssigkeit und senkt das linke Tauchrohr auf den Nullpunkt, während das rechte auf 100 steht. Dann erscheint der mittlere Streifen des Gesichtsfeldes heller als der Rand. Werden dann unter Verwendung des roten Okularglases sämtliche Rauchgläser zwischen geschoben, so erscheint der Mittelstreifen dunkler als der Rand. Hierauf werden soviel Rauchgläser ausgeschaltet, daß der Mittelstreifen eben wieder heller wird als der Rand und diese Helligkeitsdifferenz durch Senken des rechten Tauchrohres vollends ausgeglichen. Die Flüssigkeitshöhe im rechten Tauchrohre wird abgelesen und durch die Anzahl der benutzten Rauchgläser dividiert. Mit Hilfe dieses Quotienten erhält man aus einer Tabelle die Lichtdurchlässigkeit der Flüssigkeit für rotes Licht in einer Schicht von 10 mm. In gleicher Weise bestimmt man auch die Lichtdurchlässigkeit für grünes Licht. Aus dem Quotienten der Lichtdurchlässigkeiten erhält man mit Hilfe einer dritten Tabelle einen Faktor k , mit dem die Lichtdurchlässigkeit für rotes Licht multipliziert wird, um diejenige für weißes Licht zu erhalten. An einzelnen Beispielen wird die Handhabung des Apparates noch erläutert und seine Anwendbarkeit für verschiedene Zwecke dargetan. Bei der Prüfung sehr starker Trübungen und sehr starker Färbungen haben sich Abweichungen insofern bemerkbar gemacht, wie König und Krüß später gefunden haben, daß bei der Reduktion auf eine Schichtendecke von 10 mm verhältnismäßig viel zu hohe Werte für die Lichtdurchlässigkeit erhalten wurden. Die Erklärung dafür ist darin zu finden, daß die Reduktionstabelle unter der Voraussetzung aufgestellt ist, daß sich jeder Teil der Flüssigkeitssäule gleichmäßig verhält. Das ist aber nur bei klaren Flüssigkeiten der Fall; getrübe wirken dagegen wie eine Milchglasplatte, sie werden durch eine darauffallende Beleuchtung gleichsam selbstleuchtend, und dadurch erscheint ihre Lichtdurchlässigkeit größer, als sie durch Berechnung gefunden wird. Demnach ist die Feststellung der absoluten Lichtdurchlässigkeit für eine Flüssigkeitssäule unter allen Umständen vollständig richtig, nur die Reduktion auf eine bestimmte Schichtendecke führt zu falschen Resultaten. Da aber eine Berücksichtigung des genannten Einflusses für Laboratoriumsversuche nicht möglich ist, so schlagen Verff. vor, als einheitliches Maß doch die nach den vorhandenen Tabellen zu ermittelnde relative Durchlässigkeit beizubehalten. Durch die genannten Erscheinungen wird die Verwendbarkeit des Instrumentes nicht wesentlich beeinflusst, da bei denselben Messungen stets untereinander vergleichbare Werte erhalten werden.

Ein Agglutinoskop zur Erleichterung der Beobachtung der Agglutination im Reagenzglas konstruierte H. Jaeger². Der Apparat wird von Gebr. F. u. M. Lautenschläger in Berlin angefertigt.

1. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, 129.

2. Pharm. Ztg. 1904, 186, Abbild.

L. Hormuth¹ konstruierte einen *Gebläsebrenner*, mit dem man so hohe Temperaturen erzeugen kann, daß ein 8 mm dicker Kupfer- oder Messingdraht in nicht ganz einer Minute auf dem Schornsteine sohmilt. Um letzteres zu erzielen, mußte der Luftkessel viel größer und weiter ausgebaut werden, als es sonst bei gewöhnlichen Brennern der Fall ist, auch war oben eine konische Ausdrehung nötig, damit die freie Luft durch das Gas ungehindert nach oben gesaugt werden kann, was bei dem entsprechenden Durchmesser der Brenneröhre leicht von stattem geht, und wodurch sich (wie auch bei allen Gebläselampen) eine Gebläseflamme mit niederem Luftkegel bildet. Zudem ist eine doppelte Luftzuführung angebracht, welche durch je vier gleich große Löcher an der Regulierung von unten und der Seite bewerkstelligt wird. Mittels der drehbaren Regulierung läßt sich nicht allein die Gebläseflamme regulieren, sondern durch eine kleine Drehung wird auch die blaue Bunsenflamme und durch noch weitere Drehung die gelbe Leuchtflamme eingestellt, sodaß sich der Brenner für alle Zwecke gut verwenden läßt, zumal derselbe mit und ohne Konushahn von der Firma L. Hormuth, Heidelberg, gebaut wird.

Einen *teleskopisch ausziehbaren Bunsenbrenner*, D. R.-P. 151811, konstruierte Ernst Zimmermann in Hanau².

Ferner brachte G. Barthel³ einen *Petroleumbunsenbrenner »Korall«* in den Handel. Der Apparat besteht aus einem Petroleumbehälter mit Pumpe und Manometer und einem besonders konstruierten Brenner. Die Gebrauchsanweisung ist folgende: Nach dem Abschrauben der Füllschraube wird mit $\frac{1}{2}$ Liter gutem Lampenpetroleum gefüllt, worauf Füllschraube und daran sitzende Luftschraube wieder gut geschlossen werden. Die am Brenner befindliche Anheizrinne wird nun halbvoll mit Spiritus gefüllt und dieser angezündet, wobei der Brenner zugfrei stehen muß. Nach Verlöschen der Anheizflamme wird die Pumpe einige Male in Bewegung gesetzt, worauf man sofort die austretenden Dämpfe am Brenner oben mit brennendem Streichholz anzündet. Die Flamme wird vergrößert durch Pumpen, verkleinert durch kurzes Öffnen der Luftschraube. Stoßweises Aufklackern nach dem Pumpen, kurz nach dem Anzünden, bringt keine Gefahr, sondern zeigt, daß der Brennerkopf nicht genügend heiß ist. Man stelle die Flamme kleiner durch kurzes Öffnen der Schraube, oder wenn dies nicht hilft, wiederhole man das Anheizen. Bei kleiner Flamme lasse man durch entsprechende Drehung die Luftregulierungshülse am Brennerteil ganz geöffnet, während man zweckmäßig bei halber oder voller Flamme die Luft entsprechend absperrt, um eine ruhig-, jedoch immer blaubrennende Flamme zu erzielen. Zur Erreichung einer scharfbrennenden Gebläseflamme öffne man bei voller Flamme die Regulierungshülse ganz. Wird die kleine Flamme längere Zeit gebraucht, dann muß eine kleine beigegebene Scheibe auf die Mündung des Brennröhres gelegt werden, um ein Abkühlen des Brenners zu vermeiden. Man lasse die Flamme nie so klein brennen, daß eine weißbrennende oder rußende Flamme entsteht. Das am Behälter befindliche Manometer dient zum Kontrollieren des herrschenden Druckes und darf der Druck niemals 2 Atmosphären übersteigen. Die Flamme verlöscht durch Öffnen der Luftschraube. Beim Nichtgebrauch des Brenners ist die Luftschraube stets geöffnet zu lassen. Mangelhaftes einseitiges oder leuchtendes Brennen zeigt an, daß die kleine Dampföffnung im Brennerkopf mit der beigegebenen Nadel zu reinigen ist. Fast stets sammelt sich Petroleum in der Anheizrinne, wenn beim Nichtgebrauch des Brenners die Luftschraube geschlossen bleibt. Vor der nächsten Ingebrauchnahme ist die Anheizrinne zu reinigen. Beim Austreten von Petroleum an der Stelle, wo das Vergaserrohr aufgeschraubt ist, muß der Brenner herausgeschraubt, das Gewinde des Rohres mit weicher Seife eingerieben und darnach wieder aufgeschraubt werden. Wirkt die Pumpe nicht mehr zuverlässig, so löse man die gerän-

1. Ztschr. f. analyt. Chem. 1904, 281; Apoth.-Ztg. 1904, 985, Abbild.

2. Pharm. Ztg. 1904, 784.

3. Apoth.-Ztg. 1904, 845, Abbild.

derte Pumpenzylinderschraube, ziehe den Pumpenkolben heraus, biege die Ledermanschette etwas auseinander, tränke sie mit Petroleum oder erneuere dieselbe. Sollte Petroleum aus der Pumpe austreten, so muß dieselbe herausgeschraubt werden und das Ventil entweder gereinigt oder erneuert werden. Wenn sich nach längerem Gebrauch eine Abnahme der Flammengröße trotz genügenden Pumpens bemerkbar macht, so ist es Zeit, das Vergaserrohr zu erneuern.

G. Barthel¹ brachte ein *Petroleumgebläse »Neuamianth«* in den Handel. Zum Gebrauche wird der Behälter mit 2 l Petroleum gefüllt, die Füllschraube und die daran befindliche Luftschaube geschlossen; die Anwärmschale am Brennteil mit Spiritus $\frac{3}{4}$ voll gefüllt und dieser angezündet. Kurz vor dem Verlöschen der Anheizflamme gibt man einige Pumpenstöße, worauf die Flamme sich oben am Brennteil entzündet. Nun gibt man mit der Pumpe Druck nach Bedarf. Ein Kleinstellen der Flamme erfolgt durch kurzes Öffnen der Luftschaube. Die Flamme darf jedoch niemals so klein gestellt werden, daß sie flackert oder weiß brennt. Das Auslöschen erfolgt nach Herauslassen der Luft durch Öffnen der Luftschaube. Die Luftschaube ist während des Nichtgebrauches stets geöffnet zu lassen.

Einen neuen *Spiritusbrenner*, D. R.-G.-M., brachte die Firma G. Barthel in Dresden in den Handel².

Brenneraufsatz; von Ludwig Hormuth³. Um ein schnelles und bequemes Abdampfen, Kochen u. s. w. vornehmen zu können, eignet sich ganz besonders gut der von H. konstruierte Brenneraufsatz, welchen man bloß auf Bunsen- oder andere Brenner aufstecken braucht, sodaß man kleine Dreifüße, Kochringe und dergleichen nicht mehr nötig hat. Der Brenneraufsatz besteht aus einem Ringbrenner, dessen Heizflammen im inneren Rande angebracht sind; außerdem befindet sich noch eine Flamme in der Mitte des Aufsteckrohrs, sodaß eine ganz gleichmäßige Erwärmung der zu erhitzenden Flächen (aufgesetzten Schalen u. s. w.) stattfindet. Damit die Schalen nicht direkt mit den Flammen in Berührung kommen, und die darin enthaltene Substanz nicht anbrennen kann, ist auf dem Ringe ein Dreifuß angebracht, der mit einem Drahtdreieck umgeben ist, wodurch der Brenneraufsatz zugleich als Ersatz von Wasserbädern dienen kann. Dieses Drahtdreieck ist am dauerhaftesten aus Platindraht, wird aber auch aus mit Kupferdraht umkleideten Porzellanröhren (Porzellandrahtdreiecke) angefertigt. Alleinverfertiger der oben beschriebenen beiden Apparate ist die Firma L. Hormuth, Fabrik chemischer Apparate in Heidelberg.

Einen *explosions sicheren Drahtnetzaufsatz* empfiehlt R. L. Steinlen⁴. Obwohl schon mehrere Sicherheitswasser- und -luftbäder vorgeschlagen sind, scheint folgende Vorrichtung doch gewisse Vorteile zu bieten, wie Einfachheit und Handlichkeit. An einer kupfernen, etwas breiter als der Bunsenbrenner gestalteten und leicht über ihn gleitenden Hülse werden mehrere seitlich aufwärts steigende Stützen hart gelötet; sie tragen einen 12 cm vom Brennerrohre entfernten, ungefähr 12,5 cm im Durchmesser breiten kupfernen Ring. Auf der ganzen Peripherie des trichterförmigen Gestelles wird nun ein feimmaschiges Kupferdrahtnetz gelötet und auf den oberen Ring ein in kupfernen Ringen geklemmtes Drahtnetz aufgesetzt, so daß die Flamme ganz von Drahtnetz umgeben ist. Dieser Apparat bietet den Vorzug, daß er leicht auf eine schon brennende Flamme eines beliebigen Brenners aufgestülpt werden kann; außerdem ist die Regulierschraube des Brenners frei, so daß beim Niedrigstellen der Flamme der Luftzutritt geregelt werden kann; endlich kann man Schalen u. s. w. direkt auf das obere, als Deckel dienende Netz setzen, welches nach Abnutzung leicht auszuwechseln ist. Der Apparat wird von der Firma Franz Hegershoff, Leipzig, konstruiert.

Glühofen zur Fernhaltung der Flammengase. Die Flammengase des

1. Apoth.-Ztg. 1904, 845, Abbild.

2. Ebenda 819, Abbild.

3. Ztschr. f. analyt. Chem. 1904, 281; Apoth.-Ztg. 1904, 985, Abbild.

4. Chem.-Ztg. 1904, 753.

Bunsenbrenners enthalten bekanntlich Säuren, Schwefelsäure und Salpetersäure, die bei Aschenanalysen von wesentlichem Einfluß auf die Ergebnisse sein können. Um diese Gase beiseite zu führen, hat H. Wislicenus¹ einen besonderen Apparat anfertigen lassen. Er ersetzt gleichzeitig Stativ oder Dreifuß. Eine Haube aus dünnwandigem Glase dient zum Versuchen in Sauerstoff oder Erhitzen in indifferenten Gasen, die von oben durch ein Ansatzrohr gerade so stark eingedrückt werden, daß am unteren Ende nur wenig davon entweicht. Einer ähnlichen Vorrichtung bedient sich seit längerer Zeit schon O. Pfeiffer² bei Schwefelbestimmungen. Man kann dieselbe sich leicht von einem Klempner aus dünnem Eisenblech machen lassen. Sie besteht im wesentlichen aus einer nach unten offenen Kapsel, die gerade über den Ring eines Dreifußes gestülpt werden kann. Zwei kreisrunde Öffnungen dienen für Schornstein und Tiegeleinsatz. Um den Tiegel rauchdicht abzuschließen, wird auf den Ausschnitt ein aus Asbestpappe gestanzter Ring mittels Wasserglases aufgeklebt.

Die Berthelot-Krookersche Bombe (D. R.-G.-M. 55891). Um die im Berthelot-Mahlerschen Kolorimeter bestimmte Verbrennungswärme zur Beurteilung von Heizmaterial verwerten zu können, muß eine Bestimmung des nach der Verbrennung resultierenden Wassers nebenher ausgeführt werden. Zu diesem Zwecke traf K. Kroeker³ an der ursprünglich von Berthelot konstruierten Bombe eine zweckdienliche Abänderung.

Ein *Kalkkalorimeter* zur raschen Bestimmung des ablöschbaren Kalkes in gebrannten Kalksteinen, sowie zur Kontrolle des Kalkofenbetriebes wurde von C. Stiepel⁴ konstruiert. Das Kalorimeter wird von Jul. Peters, Berlin NW. 21, Turmstr. 4, für den Preis von 50 Mk. geliefert.

Kryptolapparate für das Laboratorium werden in mannigfaltigster Weise von der Kryptol-Gesellschaft m. b. H. in Berlin NW. 7 angefertigt. Kryptol ist eine körnige Widerstandsmasse, die, in den elektrischen Stromkreis eingeschaltet, sich erhitzt und eine beliebige Temperatur bis über 2500° hervorbringt. Die Anwendung der Heizmasse Kryptol erfolgt durch Einfüllen derselben in die betreffenden Apparate oder durch Aufschütten auf Ton- oder Emailleplatten u. s. w. Je nach der Dicke der Schicht Kryptol und der Stärke des angewandten Stromes läßt sich die Temperatur beliebig verändern. Da das Kryptol die Wärme gut hält, brauchen größere Apparate nicht fortwährend mit Elektrizität beschickt zu werden⁵.

Thermophorwasserbad nach Norrenberg. Bei der Benutzung von Äther und anderen niedrig siedenden Flüssigkeiten als Extraktionsmittel ist die Feuergefährlichkeit oft ein Hindernis für die Wiedergewinnung des Extraktionsmittels. Die Deutsche Thermophor-Aktien-Gesellschaft in Andernach a. Rh. hat infolgedessen ein Thermophorwasserbad konstruiert, das eine zuverlässige, gefahrlose Wärmequelle ist. Ein solches Wasserbad wurde zuerst mit Erfolg gelegentlich einer pharmakognostischen Studie zur Herstellung ätherischer Pflanzenextrakte verwendet. Man bringt den Thermophor 10 Minuten lang in siedendes Wasser, nimmt ihn dann heraus und füllt mit soviel des eben verwendeten heißen Wassers, als je nach Größe und Form des zur Erwärmung kommenden Rezipienten (Kochflasche, Abdampfschale etc.) nötig ist, um ihn in möglichst größter Fläche zu berühren. Das Wasser im Thermophor zeigt etwa 76°, die Temperatur der eingesetzten Flüssigkeit liegt gewöhnlich um 1—2° tiefer. Nach 1½ Stunden ist die Temperatur auf etwa 73° gesunken, nach insgesamt 2 Stunden auf 70° und geht so langsam zurück. Braucht man das Thermophorwasserbad den ganzen Tag, so kann man den Wärmeverrat durch zeitweilige Erneuerung des heißen Wassers wieder verstärken. Metallgeräte, z. B. Nickelschalen, übertragen die Wärme des Apparates leichter als solche von Por-

1. Apoth.-Ztg. 1904, 198, Abbild.

2. Chem.-Ztg. 1904, 88; d. Pharm. Ztg. 1904, 186, Abbild.

3. Pharm. Centralh. 1904, 211, Abbild.

4. Ebenda 224, Abbild.

5. Pharm. Ztg. 1904, 588, Abbild.

zellen. Das Abdampfen kann im Freien erfolgen, da der Apparat, einmal in gebrauchsfertigem Zustand versetzt, stundenlang eine gleichmäßige Wärmequelle bietet und keinerlei Wartung bedarf. Natürlich kann eine solche Wärmequelle auch anderweitig benutzt werden, zum Erwärmen und Warmhalten von Reaktionsgemischen u. s. w., überhaupt da, wo eine gleichmäßige Wärme in genannter Höhe erforderlich ist¹.

Schnellfundierapparat mit konstantem Niveau und elektrischer Heizung. D. R.-G.-M. No. 229 580. Die Konstruktion des Apparates ist die bekannte, von der Firma Georg Jacob Mürrle², Pforzheim, eingeführte. In dem heizbaren Kesselchen befinden sich wenige Gramm Wasser, welche rasch zum Sieden kommen und sich selbsttätig aus dem ringförmigen Wasserbehälter ersetzen, wodurch nie Wassermangel eintreten kann. Unten links befindet sich ein Dreilochstecker für 1 + 2 Amp. bei 110 Volt. Man heizt mit 3 Amp. an und mit 1 oder 2 Amp. nach Belieben weiter, wodurch die Betriebskosten nur kleine sind. Überall, wo man seither auf die unzulänglichen Spiritus- oder Petroleumlampen angewiesen war, wird man obige Neuierung willkommen heißen.

Einen *Gasentwicklungsapparat* konstruierte Jos. Loczka³.

Einen *verbesserten Gasentwicklungsapparat* empfiehlt Mc. Coy⁴. Derselbe gestattet bei bequemer Handhabung einen geringen Verbrauch an Chemikalien. Der Apparat ist zu beziehen von der Firma Goetze in Leipzig.

Einen *Gasentwicklungsapparat für Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Wasserstoff* hat H. Arzberger⁵ konstruiert. Der Hauptbestandteil desselben ist ein gewöhnlicher Soxhlet-Extraktionsapparat, welchen man mit einer ca. 3—4 cm hohen Lage Glaswolle, dann mit möglichst staubfreien, haselnußgroßen Stücken Schwefeleisen, die zur besseren Verteilung der zutropfenden Säure mit etwas Glaswolle bedeckt werden, beschickt. Ein Soxhlet von 4—5 cm Durchmesser und ca. 20 cm Gefäßlänge ist ausreichend groß. Mit einem Kautschukstopfen ist derselbe auf ein mit einem seitlichen Tubus versehenes Glasgefäß gesetzt. Der Tubus trägt einen Glashahn, dessen nach innen gerichtetes Rohrende etwas nach aufwärts gebogen ist, zur Vermeidung des Verstopfens beim Ablassen der Flüssigkeit, durch den sich bildenden pulverigen Absatz. Nach oben ist der Extraktionsapparat mit einem dreifach durchbohrten guten Kautschukstopfen verschlossen. Durch die drei Bohrungen gehen: 1. das Rohr eines Tropftrichters; 2. das Rohr eines mit einem Glastrichter verbundenen Glashahnes; 3. das Rohr eines etwas gebogenen Vorstoßes, welcher mit Glaswolle und Glasperlen gefüllt ist und mit einem Rohr verbunden ist, welcher zur Waschflasche führt. Die Verbindungen sind durch Kautschukstopfen herzustellen. Der Tropftrichter wird mit 20—25% iger Schwefelsäure oder Salzsäure gefüllt, welche man langsam tropfenweise auf das Schwefeleisen zufließen läßt. Salzsäure ist insofern empfehlenswert, als die gebildeten Chloride unter den vorhandenen Umständen nicht auskristallisieren können. Es entwickelt sich sofort ein ruhiger, gleichmäßiger Gasstrom, dessen Stärke durch das Zutropfen leicht reguliert und durch Wasserzusatz durch den Glastrichter beliebig variiert werden kann. Ist die Operation zu Ende, so wird der Säurezufluß abgesperrt und durch genügenden Wasserzusatz durch den Glastrichter das Schwefeleisen gewaschen. Wenn man eine größere Menge Schwefelwasserstoff braucht, wie zur Herstellung von Schwefelwasserstoffwasser, empfiehlt es sich, auf den Tropftrichter ein Kugelrohr aufzusetzen, um den Flüssigkeitsdruck zu erhöhen.

Verbesserte Form des Kippchen Apparates. Um den Übelständen der

1. Chem.-Ztg. 1904, 481; Apoth.-Ztg. 1904, 423, Abbild.
2. Apoth.-Ztg. 1904, 611, Abbild.
3. Chem.-Ztg. 1904, 729; d. Pharm. Ztg. 1904, 784.
4. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 37, 2534; d. Pharm. Ztg. 1904, 784.
5. Pharm. Post 1904, No. 42; Pharm. Ztg. 1904, 958, Abbild.

Kippschen Apparate, dem schnellen Verbrauch der Säure und der daraus folgenden Langsamkeit der Reaktion, sowie dem lästigen Auffüllen der Säure abzuheffen hat J. Friswell¹ einige Verbesserungen an demselben vorgenommen.

Gasentwickelungsapparat mit übereinandergeschalteten Trocken- bzw. Absorptionsgefäßen; von Ulrich². Der Apparat ist dadurch neu und eigentümlich, daß Trocken- bzw. Absorptionsgefäße auf den Gasentwickelungsapparat aufgesetzt bzw. übereinandergeschaltet sind, wodurch das entwickelte, stets unreine und noch Feuchtigkeit enthaltende Gas erst die Absorptionsgefäße passieren muß und so in reinem und trockenem Zustande aufgefangen werden kann. Es wird dadurch das fortwährende Nebeneinanderschalten von Trockenapparaten vermieden. Die Verbindung der Absorptionsgefäße unter sich und dem Entwickler kann durch Schliff, Kork oder Gummi erfolgen. Dadurch, daß der Gasentwickelungsapparat mit den Absorptionsgefäßen zusammen einen Apparat bildet, nimmt er wenig Platz ein und kann bequem von einem Orte zum anderen transportiert werden, ohne daß erst Trocken- und Waschgefäße, die durch Gummischläuche verbunden sind, von einander gelöst werden müssen. Auch erspart man das öftere Erneuern der Gummiverbindungen zwischen den einzelnen Absorptionsgefäßen und dem Gasentwickelungsapparat, welche Verbindungen sehr oft Veranlassung zu Störungen und Undichtwerden geben. Der neue Gasentwickelungsapparat stellt sich auch im Verhältnis billiger als die bisher im Gebrauche befindlichen Apparate. Hersteller des Apparates ist Jul. Brückner & Co. zu Ilmenau i. Th.

Einen Apparat zur kontinuierlichen Erzeugung von Gasen im großen Maßstabe im Laboratorium beschrieben Stevenson und Marriotte³. Verff. haben den Apparat zur Erzeugung von Chlorwasserstoffgas benutzt.

Einen intermittierenden Gaserzeuger für den Laboratoriumsgebrauch empfiehlt U. Rossi⁴. Der Apparat wird von Boschi in Mailand geliefert.

Ein neuer Gaswasch- und Absorptionsapparat wurde von O. Scheuer⁵ empfohlen. Derselbe besteht aus einer eigenartig gewundenen Rohrschlange, die eine Kette von Absorbern darstellt. Als solche dienen die unteren langgestreckten, geraden Teile jeder Windung. Von diesen hat jede am Anfang eine feine Düse, am Ende eine durch Glasstopfen verschließbare Füllöffnung. Dadurch kann man jeden Absorber unabhängig von den anderen mit einer Pipette füllen und entleeren, was die Beschickung des Apparates mit verschiedenen Flüssigkeiten ermöglicht. Beim Durchleiten eines Gasstromes durch den Apparat erscheint in jedem Absorptionsteile eine fortlaufende Reihe von 15—20 Gasblasen, die auch bei verhältnismäßig schnellem Durchleiten lange mit der Flüssigkeit in Berührung sind und alle Absorber passieren. Die Größe jedes Bläschens ist ungefähr 0,25 ccm und läßt sich je nach der Schnelligkeit des Durchleitens durch mehr oder weniger große Neigung der langen Rohrstücke in bequemer Weise regulieren. Der Apparat wird durch die Firma Fischer & Röwer in Stützerbach in den Handel gebracht.

Neue U-Röhrenform nach R. Nowicki⁶. Diese U-Röhren zeigen eine neuartige Anordnung der Verbindungsrohren. Die Vorteile dieser Anordnung bestehen in der um die Hälfte verringerten Baulänge, in dem verringerten Gebrauche von Stativen und in der Versteifung des oberen Endes der Rohrschenkel durch die aneinander verschmolzenen Verbindungsrohren. Ferner bildet der obere Teil der Rohrschenkel mit den Verbindungsrohren

1. Chem. News 1904, 154; Pharm. Ztg. 1904, 959, Abbild.
2. Chem.-Ztg. 1904, 598; Apoth.-Ztg. 1904, 699, Abbild.
3. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 5; Pharm. Ztg. 1904, 311, Abbild.
4. Boll. Chim. Farm. 1904, No. 15; d. Pharm. Ztg. 1905, 958, Abbild.
5. Chem.-Ztg. 1904, 598; d. Pharm. Ztg. 1904, 588, Abbild.
6. Pharm. Ztg. 1904, 673, Abbild.

eine Basis, mit Hilfe welcher je ein U-Rohrpaar verkehrt auf die Wagschale gestellt werden kann; es entfällt dadurch das bisher gebräuchliche Aufhängen. Die Röhre wird von der Firma W. J. Rohrbecks Nachf., Wien, geliefert.

Spritzröhren; von Eduard Kob¹. Bisher wurden die Spritzflaschen in Form einer Gasentwickelungsflasche oder eines Kolbens mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen. Durch das eine Bohrloch wurde ein bis auf den Boden reichendes, spitz ausgezogenes Ausströmungsrohr, durch das andere Bohrloch ein kürzeres, zum Einblasen der Luft dienendes Glasrohr gebracht. — Die neue Konstruktion beseitigt die paarweise Anordnung durch die Verwendung eines einfachen, mit Scheidewand versehenen Glasrohrs. Der Stopfen mit zwei Löchern wird durch einen solchen mit nur einer Öffnung ersetzt, und es lassen sich selbst Flaschen mit nur sehr engen Halsen gut verwenden. Der Apparat besteht aus einem senkrecht stehenden Glasrohr, an welches sich an einem Ende ein schräg stehendes anschließt. Das senkrecht stehende Rohr ist in der Mitte geteilt und besitzt eine kleine Öffnung, durch welche der Luft Zutritt gewährt wird. Das spitz ausgezogene Ausströmungsrohr kann man mittels eines Stückes Kautschukschlauch drehbar machen, um den Strahl nach allen Richtungen lenken zu können. Die Herstellung der Spritzröhren geschieht von der Firma Christ. Kob & Co. in Stützerbach i. Th.

Spritzflasche „Lungenschoner“ nach Meyer. Der Apparat besteht aus einer gewöhnlichen Spritzflasche, in deren Mundstück ein Rückschlagventil eingesetzt ist. Bläst man in die Flasche, so daß an der Austrittsspitze die Flüssigkeit herausspritzt, und unterbricht das Blasen, so schließt sich das Rückschlagventil sofort selbständig, und durch die Spitze wird solange die Flüssigkeit herausgespritzt, bis der Überdruck ausgeglichen ist. Wird die Flüssigkeit während des Überdrucks nicht mehr gebraucht, so drückt man auf das herausragende Röhrchen, welches mit dem Rückschlagventil verbunden ist, und der Überdruck in der Flasche entweicht durch das Mundstück. Durch diese Einrichtung wird folgendes bewirkt: 1. Ein selbsttätiges Auswaschen der Filter und Niederschläge, ohne fortwährend den Mund zum Blasen notwendig zu haben. 2. Ein Verhindern des Zurücksteigens von Wasserdampf, übelriechenden Gasen u. s. w. in den Mund. 3. Durch das gleichzeitige Anbringen eines Ventile in der Austrittsspitze wird ein Zurücktreten der Luft nach dem Blasen und Drücken auf das Rückschlagventil des Mundstückes verhindert, da bekanntlich in dem Falle bei neuerlichem Anblasen ein stoßweises Spritzen verursacht wird. — Die Spritzflasche ist von Ströhlein & Co., Glasbläserei und Lager chemischer und physikalischer Apparate, Düsseldorf, zu beziehen².

Eine *Spritzflasche mit automatischen Luft- und Sicherheitsventilen* wurde von R. L. Steinlen³ konstruiert und wird von der Firma Fr. Hugershoff, Leipzig, geliefert.

Einen *Wasser-Destillierapparat „Patent Mürrie“*, D. R.-P. 117271, wurde von der Apparatenfabrik Gg. Jb. Mürrie⁴ in Pforzheim in den Handel gebracht. Das Neue in der Konstruktion besteht darin, daß der Verdampfer und Kühler in einem Apparat vereinigt und infolgedessen den geringsten Raum fortnimmt, mithin allenthalben da aufstellbar ist, wo mit dem Platze gespart werden muß. Der Apparat ist aus Kupfer gearbeitet und innen verzinnt, und wird in verschiedenen Größen mit einer Leistungsfähigkeit von 2,5, 5,0, 10,0, 20,0, 30,0 bis zu 100,0 Litern pro Stunde geliefert.

Einen *neuen Wasser-Destillierapparat mit direkter Feuerung* bringt die Firma Gg. Jb. Mürrie⁵ in Pforzheim in den Handel. Die Konstruktion

1. Chem.-Ztg. 1904, 687; Apoth.-Ztg. 1904, 574, Abbild.

2. Ebenda 481; ebenda 382, Abbild. 3. Ebenda 753; ebenda 733, Abbild.

4. Apoth.-Ztg. 1904, 978, Abbild.

5. Vierteljahrchr. f. pr. Pharm.

1904, 360; d. Apoth.-Ztg. 1904, 978, Abbild.

dieses Apparates ist außerordentlich dauerhaft; der Apparat empfiehlt sich besonders da, wo stark Kesselstein bildendes Wasser verarbeitet werden muß, welches sonst eine sehr häufige und umständliche Reinigung der Heizfläche nötig machen würde. Der Apparat wird je nach der gewünschten Leistungsfähigkeit in verschiedenen Größen geliefert. Er ist durch D. R.-G.-M. 188766 geschützt.

*Laboratoriumsapparat für Dampfdestillation nach Pozzi-Escott*¹. Verf. nimmt ein Glasrohr von 14—18 mm Durchmesser, das oben offen und unten zu einer kolbenartigen Erweiterung aufgeblasen ist, die etwa 20 bis 30 ccm faßt. Dieser Apparat muß sich in den Hals eines gewöhnlichen Kolbens von 1 l Inhalt einschieben lassen. Das Rohr muß etwa 300 mm lang sein. Etwa 180 mm von der unteren Erweiterung ab schmilzt man im Innern des Rohres eine Röhre an und von oben her in einer Entfernung von 18—20 mm eine Röhre wie bei Rektifizierkolben. Die mit Dampf überzutreibende Flüssigkeit bringt man nun in die untere Erweiterung der inneren Röhre, verbindet dieselbe mit einem Kühler und bringt die Röhre in einen Glaskolben. In dem Kolben befindet sich die Flüssigkeit, deren Dämpfe zum Übertreiben der Flüssigkeit dienen sollen. Die durch Erhitzen des Kolbens erzeugten Dämpfe finden keinen anderen Ausweg als die kleine Röhre und kommen so in die in der Innenröhre befindliche Flüssigkeit, die sich ebenfalls im Kochen befindet, steigen im Rohr hoch und kondensieren sich im Kühler, wobei sie die in der Innenröhre befindliche Flüssigkeit mit sich reißen. Dem Verf. diente der Apparat zur Bestimmung der flüchtigen Säure besonders in Weinen und gegorenen Getränken.

*Kühler und Destillationsaufsätze nach H. Vigreux*². Der sogenannte Exzelsiorkühler beruht auf dem Prinzip, daß die Kühlröhre abwechselnd mit dicht aneinander liegenden Einstichen versehen ist. Durch die Einstiche wird die Kühlfläche bedeutend vergrößert und die Wirkung des Mantel durchfließenden Wassers aufs äußerste ausgenutzt. Gleichzeitig aber werden die das Kühlrohr durchströmenden Dämpfe zwischen die stark abgekühlten Einstiche gepreßt und dadurch auf das vollkommenste gedichtet. Ebenso wird durch eine besondere Anordnung der Einstiche erreicht, daß die von einem Gasstrom mechanisch mitgerissene Feuchtigkeit zurückgehalten wird. Nach demselben Prinzip sind die Destillationsaufsätze gefertigt. Bei diesen sind jedoch die Einstiche so angeordnet, daß sie abwechselnd wagerechte und nach unten konisch verlaufende Gruppen bilden. Der zur Flüssigkeit kondensierte Dampf sammelt sich zwischen den Spitzen der konisch gestellten Einstiche und tropft von diesen auf die wagerecht gestellten Gruppen und wird von den durchstreichenden Dämpfen dauernd berührt. Diese Aufsätze leisten ausgezeichnete Dienste bei fraktionierter Destillation, sowohl bei atmosphärischem Drucke, wie auch im Vakuum, und sind besonders geeignet, wenn es darauf ankommt, kleine Mengen Flüssigkeiten zu fraktionieren. Die Kühler und Aufsätze werden von der Firma Max Kaehler & Martini in Berlin angefertigt.

Ein *Rektifikationsrohr für Laboratoriumgebrauch* wurde von Angelucci³ empfohlen. Dieses Rohr bietet den Dämpfen eine sehr große Oberfläche (900 qcm) dar. Beim Durchstreichen von einem zentralen in ein äußeres Rohr kühlen sich die Dämpfe allmählich derart ab, daß ihre Trennung vollständig gelingt. Bezugsquelle des Rohres ist Zambelli & Omodei in Turin.

Ein *neuer Vorstoß zur fraktionierten Vakuumdestillation* wurde von E. Alber⁴ empfohlen. Der Vorstoß wird von der Firma Kramer in Freiburg i./Br. geliefert.

1. Bull. Soc. Chim. 1904, 8. Sér. 81, 982; d. Pharm. Ztg. 1904, 784.
2. Chem.-Ztg. 1904, 686; d. Pharm. Ztg. 1904, 673, Abbild.
3. L'Industria chimica 6, 291; d. Pharm. Ztg. 1904, 1058, Abbild.
4. Chem.-Ztg. 1904, 813; d. Pharm. Ztg. 1904, 784, Abbild.

Doppeltwirkender Allihn'scher Kühler; von Ulrich¹. Der gläserne Doppelkühler besteht aus einem Kühlmantel, einem Kondensationsrohr und aus einer zweiten in das Kondensationsrohr eingeschmolzenen Kühlröhre. Das innere Kühlrohr steht mit dem äußeren Kühlrohre derart in Verbindung, daß Kühlwasser durch das äußere und das innere Kühlrohr treten kann, wodurch eine doppelte Kühlung bewirkt wird. Durch diese zweifache Kühlung werden die Destillationsdämpfe schon beim Eintritt in das Kondensationsrohr fast vollständig kondensiert, und der Kühler kann infolgedessen verhältnismäßig klein gewählt werden, wodurch er eine handlichere Form erhält. Der Apparat ist von Jul. Brückner & Co. in Ilmenau i. Th. zu beziehen.

Rückflußkühler mit Außen- und Innenkühlung; von Anton Landsiedl². Bei dem Kühler passiert das bei der unteren Schlauchdüse eintretende Kühlwasser zuerst ein schraubenförmig gewundenes Kühlrohr und tritt sodann in einen äußeren Kühlmantel, welchen es durch die obere Schlauchdüse verläßt. Die durch diese Anordnung erzielte außerordentlich kräftige Kühlwirkung, sowie die kompensierte Form des Apparates machen diesen sowohl zu Arbeiten im kleinen, als auch im großen Maßstabe geeignet. Als sehr praktisch hat sich der Apparat auch bei Dampftrockenkästen erwiesen. Dieser Kühler wird von der Firma W. J. Rohrbecks Nachfolger, Wien I, geliefert.

Eine **verbesserte Kühlerform** wurde von H. E. Burgeß³ konstruiert. Verf. fand, daß dieselbe sehr wirksam ist, sowohl bei Destillationen mit direktem Dampf, als auch bei gewöhnlichen Destillationen und solchen unter vermindertem Druck. Der Kühler läßt sich durch Herausnehmen des inneren Kühlrohres leicht reinigen. Schließlich nimmt der Kühler weniger als ein Drittel des Arbeitsplatzes ein wie ein gewöhnlicher Liebig'scher Kühler.

Ein Rückflußkühler für kleinere Destillationen, z. B. bei ätherischen Ölen u. s. w., läßt sich nach E. Dowzard⁴ auf folgende Weise herstellen: Man steckt in einen passenden Glaszylinder eine 50 ccm-Pipette, deren unteres Rohr direkt in das Kochgefäß mündet. Füllt man den äußeren Zylinder nun mit kaltem Wasser, so kann die Vorrichtung etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang als Kühler gebraucht werden, was zur Verseifung kleinerer Mengen ätherischer Öle z. B. vollkommen genügt.

Gegenstromkühler Konstruktion »Mürrie« Modell 1904. Die Erfahrung, daß zinnerne Kühltangas nicht dauerhaft genug sind, gab der Firma Gg. Jb. Mürrie zu Pforzheim im Jahre 1895 Veranlassung zur Konstruktion eines kupfernen, verzinnnten Gegenstromkühlers in gedrängter Form, welcher überall günstigste Aufnahme gefunden hat. Aus praktischen Gründen wurde dieser Kühler neuerdings umgestaltet. Die Vorzüge dieser Konstruktion sind: 1. Vollständige Zerlegbarkeit zum Zwecke der Reinigung, ohne daß irgend eine Rohrverbindung mit dem Apparate oder der Wasserleitung abgeschraubt werden muß; 2. Vermeidung des Schwitzens bei starker Kühlung, wie dies bei allen seitherigen Kühlern infolge Niederschlagens von Wasserdampf aus der Luft an dem kalten Kühler zu bemerken war⁵.

Destillierapparat zur Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl; von E. Blanck. Eine Kombination verschiedener in der Praxis gebrauchter Destillierapparate zur Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl, stellt nachstehend beschriebener Apparat dar, der aus schwer schmelzbarem Kaliglas ohne irgend eine Kautschuk- oder Gummiverbindung besteht, nur der den Schott'schen Rundkolben — dieser wird zugleich zum Aufschluß der Substanzen verwendet — mit dem Destillieransatz und einem Trichter verbindende Stopfen besteht aus Kautschuk. Durch den Trichter gelangt sowohl die Lauge wie auch die Schwefelkaliumlösung zu der zu destillie-

1. Chem.-Ztg. 1904, 598; Apoth.-Ztg. 1904, 699, Abbild. 2. Ebenda 598; ebenda 582, Abbild. 3. Ebenda Rep. 365; d. Pharm. Ztg. 1904, 1115, Abbild. 4. Chem. and Drugg. 1904, No. 1268; d. Pharm. Ztg. 1904, 396, Abbild. 5. Apoth.-Ztg. 1904, 954, Abbild.

renden Flüssigkeit; der Destillationsansatz besteht aus der bekannten Kugel, dem Kühler und einem Fortsatz, der eine Verbreiterung besitzt. Der Gang des Apparates gestaltet sich zu einem überaus ruhigen und sicheren; dies ist eine Folge der Wasserkühlung. Mit dem Vergrößern der Flamme bei der Destillation läßt man zugleich die Zuführung des Kühlwassers anwachsen, so daß nur Gase der Hauptsache nach übergehen, wodurch die Destillation sehr regelmäßig wird; erst zum Schluß verringert man wieder den Wasserkühlungsstrom und steigert die Erhitzung, sodann destilliert auch Flüssigkeit über, die sowohl den Destillieransatz reinigt, wie auch die letzten Ammoniakspuren mit sich reißt. Der Apparat wird von L. Hormuth in Heidelberg geliefert¹.

Der Methoxybestimmungsapparat nach Stritar² wird von A. Fernau³ nicht nur zu rein chemischen Arbeiten, sondern auch zur Wertbestimmung von Kreosot, zur Unterscheidung verschiedener Aloine sowie gewisser Holzarten u. a. m. empfohlen. Nach neueren Arbeiten enthält das Aloin aus Natalaloe stets Methoxyl (9,6 %), während von den aus Kapaloe hergestellten Aloinen nicht alle Methoxyl enthalten. Nachdem ferner die Güte des Kreosots von dem Gehalt an Guajakol und Kreosot abhängt, haben Kreissl und Hafner die Forderung aufgestellt, daß das offizielle Kreosot mindestens 12% Methoxyl aufweisen soll, und schließlich zeigen auch verschiedene Holzarten einen bestimmten Prozentgehalt an Methoxyl, so daß unabhängig vom Mikroskop z. B. festgestellt werden kann, ob Fichtenholz oder Buchenholz vorliegt. Der Stritarische Apparat bietet demnach weitgehendes Interesse. Derselbe besteht aus Siedekölchen, einem Steigrohr mit Aufsatz und Rohrstopfen, einem Vorstoß und zwei Vorlagen. Das etwa 40 cm umfassende Siedekölchen trägt angeschmolzen ein gebogenes, nahe der Schmelzstelle auf mindestens 1 mm lichten Durchmesser verengtes Rohr zum Einleiten des Kohlensäuregases. Der Waschapparat besteht aus dem die Fortsetzung des 10 cm langen und im Lichten 7—8 mm weiten Steigrohres umschließenden Mantel mit seitlichem Steigrohr und dem fast bis zum Boden des Mantelgefäßes reichenden, dort etwas verengten Rohrstopfen. Die Abmessungen des Aufsatzes sind derart gewählt, daß er anstandslos mit 5 cm Phosphorsuspension gefüllt werden kann. Die Ausführung der Bestimmung ist im übrigen dieselbe wie nach Zeisel. Der vom Jodalkyldampf zurückzuleitende Weg ist kurz, und beträgt die Temperatur des Waschaufsatzes schon bei schwachem Sieden der Jodwasserstoffsäure im Siedekölchen gegen 50° C., so daß Warmwasserspeisung unnötig ist.

Ein einfacher Apparat zur Herstellung von Trockenpräparaten in Lamellenform wurde von A. Gawalowski⁴ empfohlen.

Autolysator nach Dr. Ueber. Der Apparat, der zum bequemen und selbsttätigen Lösen von Salzen, Harzen etc. bestimmt ist, besteht aus einem zylinderartigen Gefäß mit umgelegtem Rande, welches in seinem oberen Teile mit einem Kranz von Löchern versehen ist und unten in ein enges Rohr ausläuft. — Dies Gefäß dient zur Aufnahme der zu lösenden Substanz und wird in einen beliebigen Behälter, welcher das Lösungsmittel enthält (am besten in einen Zylinder oder Flasche), hineingehängt. Der Apparat beruht im Prinzip auf der Ausnutzung der Unterschiede der spezifischen Gewichte von Lösungen verschiedener Konzentration. Ist das Gefäß mit der zu lösenden Substanz in dem Behälter mit dem Lösungsmittel hineingehängt, so tritt die Flüssigkeit durch die kleinen Öffnungen an die zu lösende Substanz heran, löst Teile derselben auf, sinkt, als gesättigte Lösung durch das enge Rohr zu Boden, während gleichzeitig neue, unverbrauchte Schichten des Lösungsmittels durch die kleinen Öffnungen des oberen Teiles nachfließen. — Eine Porzellan-Siebplatte verhindert das Mitgeführtwerden von festen Partikeln. Das Vorlegen eines Watte- oder Glaswolle-

1. Chem.-Ztg. 1904, 406. 2. Ztschr. f. analyt. Chem. 1903, 579.
3. Ztschr. d. österr. Apoth.-Ver. 1904, 383. 4. Pharm. Post 1904, No. 30;
d. Pharm. Ztg. 1904, 672, Abbild.

Bausches, resp. eine Scheibe Filtrierpapier, gestattet ein gleichzeitiges Filtrieren der herzustellenden Lösung. Der durch D. R.-G.-M. No. 230971 geschützte Apparat wird in 4 Größen durch die Firma Emil Dittmar & Vierth, Hamburg, hergestellt und in den Handel gebracht¹.

Ein sehr einfacher Extraktionsapparat, wie ihn A. Sanna² empfiehlt, besteht lediglich aus einem schräg gestellten Kochkolben, in dem sich bis etwa zur halben Höhe die zu untersuchende Substanz mit dem betreffenden Lösungsmittel befindet und durch dessen doppelt durchbohrten Kork das schräg durchbohrte Innenrohr eines Rückflußkühlers und ein kürzeres Glasrohr mit Hahn und Gummischlauch geht. Das äußere Ende des Kühlers führt durch einen doppelt durchbohrten Kork, dessen andere Öffnung ein Glasrohr mit Hahn trägt, in einen Erlenmeyer-Kolben. Dieser Hahn bleibt geöffnet, wenn man die Substanz mit dem Lösungsmittel im Kochkolben zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Kochen dreht man den Kühler mit dem Erlenmeyer-Kolben um 180°, so daß sich dieser jetzt tiefer als der Kochkolben befindet, und das vorher über dem Lösungsmittel befindliche Ende des Innenkühlrohres in dieses hineintaucht, öffnet den bisher geschlossenen Hahn beim Kochkolben und zwingt durch Saugen am Gummischlauch die Flüssigkeit, in den Kühler zu steigen bzw. im Erlenmeyer-Kolben sich anzusammeln. Alsdann neigt man den Apparat, indem man den Kochkolben tiefer setzt als den Erlenmeyer, schließt den an diesem befindlichen Hahn und destilliert, so daß im Erlenmeyer nur die extrahierte Substanz verbleibt. Man wiederholt dann die ganze Operation, indem man den Kühler zunächst wieder als Rückflußkühler verwendet u. s. w., bis zur vollständigen Extraktion.

Extraktionsapparat nach A. Copalle³. Dieser Extraktionsapparat, den man sich leicht selbst zusammensetzen kann, besteht aus einem Kolben, dem ein weiter Vorstoß aufgesetzt ist, in dessen Innern sich eine kleine, zweifach durchlöchernte Querplatte aus Glas oder Porzellan befindet. Durch die eine dieser Öffnungen wird ein etwas bauchiger Trichter gesteckt, während die andere zur Kommunikation der Dämpfe dient. Der Trichter trägt ein Faltenfilter oder eine mit Asbest oder Glaswolle beschickte Filterröhre, je nach Art des zu extrahierenden Stoffes. Auf den Vorstoß ist ein Rückflußkühler aufgesetzt. Wenn die Destillation im Gange ist, ist die zu extrahierende Substanz vollkommen von Flüssigkeit bedeckt, und die Extraktion geht auf bekannte Weise durchaus regelrecht vor sich. Der Apparat gestattet dabei ein sehr bequemes Auseinandernehmen.

Ein Extraktionsapparat für größere Mengen Pflanzenpulver wurde von J. Lohmann⁴ empfohlen. Der Apparat eignet sich nach Angabe des Autors vornehmlich zur schnellen Erschöpfung mit warmem Alkohol, Äther und dergl. Angefertigt wird derselbe durch die Glasbläserei Haak in Jena.

Einen Apparat zur Extraktion von Pflanzenstoffen unter Druck wurde von W. Bruns⁵ konstruiert. Der Apparat wird von der Firma L. v. Bremer & Co. in Hamburg geliefert.

Einen Apparat zur kontinuierlichen Extraktion von Lösungen konstruierte A. Pellizza⁶. Die Analyse von Fetten, flüssigen Seifen, Extrakten, Milch u. s. w. kann vorteilhaft mit diesem Apparate ausgeführt werden. Die Konstruktion des Apparates hat die Firma Zambellie Omodei in Turin übernommen.

Einen Ätherextraktionsapparat empfehlen Kutscher und Steudel⁷. Das Extraktionsgefäß hat lange zylindrische Form und ein weites Ansatz-

1. Apoth.-Ztg. 1904, 759, Abbild. 2. Gaz. chim. ital. 34, II, 224—28; Chem. Centralbl. 1904, II, 1479. 3. Annal. Chim. anal. 1904, No. 5; d. Pharm. Ztg. 1904, 488, Abbild. 4. Pharm. Weekbl. 1904, No. 48; Pharm. Ztg. 1904, 959, Abbild. 5. Apoth.-Ztg. 1904, 898, Abbild. 6. Chem.-Ztg. 1904, 186; d. Pharm. Ztg. 1904, 810, Abbild. 7. d. Pharm. Ztg. 1904, 898, Abbild.

rohr, das in einem Helm mit Schliff endigt, mit dem es luftdicht in dem Siedekolben eingesetzt werden kann. Ferner befindet sich im Extraktionsgefäß ein langes, frei bewegliches Trichterrohr, das mit einer Glasspirale umgeben ist. Der aus dem Kühler tropfende Äther gelangt in das Trichterrohr, tritt an dessen unterem Ende aus, sättigt sich mit Substanz und fließt schließlich in den Siedekolben zurück. Die Spirale soll den Weg, den der Äther dabei zurücklegt, verlängern. Die Extraktion ist auf diese Weise sehr energisch und verläuft recht schnell. Der Apparat hat nur am Kühler eine Korkverbindung und nimmt wenig Platz ein. Er wird von der Firma Dr. Siebert & Kühn in Kassel angefertigt.

Apparat zur kontinuierlichen Extraktion von Lösungen mit Chloroform; von Erich Baum¹. Für die Extraktion von Flüssigkeiten mit Lösungsmitteln von höherem spezifischem Gewicht als Wasser konstruierte Verf. folgenden Apparat. In einem längeren Vorstoß befindet sich das etwa 8 cm weite Extraktionsrohr, an dessen unterem Ende das Überlaufrohr für das Extraktionsmittel (ein nach aufwärts gebogenes Röhrchen von der ungefähren Weite des Heberrohrs am Soxhletapparat) angeschmolzen ist, und das etwa $\frac{1}{3}$ der Länge des Extraktionsrohres hat. Der Vorstoß wird unten mit dem Kolben für das Extraktionsmittel (Chloroform u. s. w.), oben mit dem Kühler verbunden. Das Extraktionsrohr wird zuerst mit etwas Chloroform beschickt und darüber die zu extrahierende Flüssigkeit geschichtet. Das im Kühler kondensierte Chloroform sinkt durch die Flüssigkeit, sie extrahierend, zu Boden, steigt im Überlaufrohr empor, läuft über und in den Kolben für das Extraktionsmittel zurück. Der Apparat ist von der Firma Dr. Robert Muenke, Berlin NW., zu beziehen.

Extraktaschen aus Aluminiumblech; von G. Ambühl². Zur Bestimmung des Extraktgehaltes von Milch, Wein, Bier, Honig etc. empfiehlt Ambühl Schalen aus Aluminiumblech. Sie sind nicht allzu teuer, relativ leicht, luft- und wärmebeständig. Wenn sie durch das Abscheuern nach jedem Gebrauche auch etwas leichter werden, so schadet das nichts. Die von ihm gebrauchten Schalen von 5,5 cm Durchmesser und 1,9 cm Höhe sind in zwei Blechstärken angefertigt und wiegen 6 und 11 g. Allerdings kann man sie zu einer Aschenbestimmung nicht verwenden. Hergestellt werden die Schalen von E. Morin & Sohn in Basel.

Ein neuer und einfacher Schnellfiltrierapparat; von G. Giemsa³. Derselbe besteht aus einem gewöhnlichen Glasrichter, welcher durch Einhängen geeigneter Glasstäbe, sogenannte Filtrierstäbchen, ein Filtrieren mit glattem Filter gestattet und in dieser Form einen einfachen, aber um so vorzüglicheren Schnellfiltrierapparat vorstellt. Den Rippentrichtern gegenüber weisen die neuen Stäbchenrichter mancherlei ins Auge springende Vorteile auf: 1. Sie können beim Filtrieren siedend heißer Flüssigkeiten Verwendung finden, weil sie infolge ihrer dünnen Glaswandungen dem Springen weit weniger ausgesetzt sind als die dickwandigen Rippentrichter. 2. Sie können, weil die Wandungen glatt und die Stäbchen leicht abnehmbar und rund sind, bequemer gereinigt werden als jene. 3. Sie sind erheblich leichter als die Rippentrichter und machen hierdurch die Filtrierstativ in vielen Fällen entbehrlich, eine Annehmlichkeit, die namentlich beim ausgedehnten analytischen Arbeiten, wo leichte Erlenmeyerkolben und dergl. in größerer Menge benutzt werden, sehr erwünscht ist. 4. Sie sind, da jeder vorhandene Glas-, Porzellan- oder Metalltrichter, sei er ein gewöhnlicher oder ein Heißwassertrichter, als Stäbchenrichter eingerichtet werden kann und somit nur die Anschaffung einer genügenden Anzahl von Stäbchen notwendig wird, billiger als die Rippentrichter. Sie sind letzteren hinsichtlich der Schnelligkeit des Filtrierens noch ein wenig über-

1. Apoth.-Ztg. 1904, 1002, Abbild. 2. Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 1904, 149. 3. Chem.-Ztg. 1904, 752; Apoth.-Ztg. 1904, 710, Abbild.

legen. Die Benutzung des Stäbchenfilters wird besonders dort angezeigt sein, wo es sich um Filtration größerer Flüssigkeitsmengen handelt; unersetzlich wird sie aber dort werden, wo eine heiße Filtration erforderlich ist. Am unteren Ende sind die Stäbchen derartig geformt, daß sie bis unten glatt auf der Trichterwand ruhen, andererseits aber der Filterspitze ein bequemes Lager bieten und so deren Zerreißen verhindern. Meist genügen, namentlich bei den kleineren Trichtern, 8 Stäbchen, um ein vollkommen wandfreies Lagern des Filters zu ermöglichen. Die Länge und Stärke der Stäbchen wächst mit der Größe des Trichters. Die Stäbchen hat sich die Firma Paul Altmann, Berlin N.W., unter dem Namen »Altmannsche Filtrierstäbchen« gesetzlich schützen lassen und bringt sie in 12 Sorten, für alle Trichtergrößen von 5—28 cm Durchmesser passend, in den Handel.

Trichter für Filtration unter Luftabschluß; von W. Pip¹. Häufig hat man im Laboratorium Flüssigkeiten zu filtrieren, die wegen hygroskopischer oder anderer Eigenschaften nicht mit der freien Luft in Berührung kommen sollen. Vornehmlich gilt dies für ätherische Extrakte hygroskopischer Substanzen, z. B. wenn diese zum Zwecke des Eindampfens von irgend einem Trockenmittel abfiltriert werden sollen. Geschieht dies, wie üblich, an freier Luft, so ist schon allein der hygroskopischen Eigenschaften des Äthers wegen eine beträchtliche Wasseranziehung nicht zu vermeiden. Abhilfe gewährt der vom Verf. konstruierte Trichter auf einfachste Weise. Dadurch, daß dessen breiter Rand sich nach oben wieder zu einem Tubus verengt, ist es möglich, den Trichter oben mit einem Stopfen zu verschließen. Andererseits ist diese Öffnung noch weit genug, um ein Faltenfilter bequem einführen zu können. Steckt man nun durch den Stopfen den Hals eines Scheidetrichters, welcher die zu filtrierende Flüssigkeit mitsamt dem etwaigen Trockenmittel enthält, so kann man vermittels des Hahnes die Flüssigkeit beliebig rasch auf das Filter geben und so die ganze Filtration ohne Zutritt der äußeren Luft auf das bequemste durchführen. Der lange Trichterhals gestattet die Einführung in jeden Fraktionierkolben und so z. B. das kontinuierliche Eindampfen größerer Extraktmengen auf ein kleines Volumen. Der Trichter sowohl, wie auch der ganze Apparat werden von Max Kaehler & Martini, Berlin W., gefertigt.

Saug- und Filtrierapparat mit in den konischen Flaschenhals eingeschliffenem Siebtrichter; von C. Glatzel². Der Apparat besteht aus einer starkwandigen konischen Flasche mit seitlichem Rohransatz und einem im unteren Teile vielfach durchlochtem, rohrlosen Trichter, der in den konischen Flaschenhals luftdicht eingeschliffen ist. Durch diese Konstruktion wird 1. eine bedeutend größere Durchlaßfläche für das Filtrat und infolgedessen ein viel schnelleres Filtrieren bei ganz geringem, negativem Druck erzielt; 2. wird ein Zerreißen des Filters vollständig vermieden, da der ganze negative Druck nicht wie bisher allein auf der äußersten Spitze des Filters ruht, sondern auf viele kleine Flächen des Filters verteilt ist; 3. wird beim Abfiltrieren von Niederschlägen nicht wie bisher in kurzer Zeit die einzige Durchlaßfläche an der Filterspitze verstopft und das Filtrieren unterbrochen, da die oberen Reihen der Löcher, die bis zu etwa $\frac{1}{2}$ des Trichters angebracht sind, noch immer genügenden Durchlaß gewähren, auch wenn größere Mengen von Niederschlägen einen Teil des Trichters anfüllen. Der Apparat ist von A. Eberhard vorm. R. Nippe, Berlin, zu beziehen.

Eine neue Abdichtung zwischen Trichter und Flasche bei Vakuumfiltrationen stellt W. Pip³ durch eine kreisrunde, dicke, gelochte Platte aus bestem Gummi, die jeden beliebigen Trichter mit jeder beliebigen Saugflasche (auch wenn diese oben trichterförmig erweitert ist) luftdicht zu verbinden gestattet, her. Die Platte wird auf den Flaschenhals aufgelegt und

1. Chem.-Ztg. 1904, 818; Apoth.-Ztg. 1904, 721, Abbild. 2. Ebenda 214; ebenda 188. 3. Ebenda 818; ebenda 721, Abbild.

durch das Loch der Trichter lose eingesetzt. Er zieht sich, sowie ein Vakuum in der Flasche entsteht, ohne Anwendung äußeren Druckes sofort fest und absolut dicht an. Größere Trichter kann man, um ein Schwanken beim Beginn der Filtration (wenn das Vakuum noch gering ist) zu vermeiden, noch mittelst eines Ringes stützen, doch ist dies bei einigermaßen geschicktem Arbeiten durchaus entbehrlich. Gummipatte, sowie fertige Apparate sind von Max Kaehler & Martini, Berlin W., zu beziehen.

Filtrierstativ nach Illovici. Das neue von Illovici¹ konstruierte, von der Firma Dr. Robert Muenke, Berlin N.W., hergestellte und in den Handel gebrachte Filtriergestell besteht aus einem runden eisernen Fuße, einer abschraubbaren Eisenstange und einem an dieser Stange mittels Stellschraube verschiebbaren Metallrohr, das sechs ringförmig um seine Achse angeordnete Stäbe mit den Trichterhaltern trägt. Die Trichterhalter haben die Form eines durchbrochenen Ringes, sodaß es möglich ist, einen Trichter von der Seite her auf den Träger zu setzen. Sie lassen sich an den Stäben leicht verschieben und haften, dank ihrer eigenartigen Konstruktion, ohne Schraube in jeder beliebigen Höhe des betreffenden Stabes. Dadurch ist es möglich, daß zu gleicher Zeit sechs verschiedene Flüssigkeiten in Gefäße der verschiedensten Größe filtriert werden können. Der ganze Apparat läßt sich leicht auseinander nehmen, und, da die Filterhalter auch noch Scharniere besitzen, bequem zusammenpacken. Als sehr praktisch ist noch hervorzuheben, daß der Eisenfuß mit einer eingelegten Metallglasplatte versehen ist, die es ermöglicht, Bleistiftnotizen anzubringen.

Druckfilter von Wessels & Wilhelm² in Hamburg. Diese Filterapparate sind für Laboratorien und Kleinbetriebe, Apotheken, Drogerien u. s. w. bestimmt. Der Apparat, welcher im Prinzip der Filterpresse ähnelt, besteht im wesentlichen aus einem Unterteil, einem Oberteil (Deckel) und dem Siebboden. Eigenartig ist die horizontal angeordnete Filterkammer, welche durch den Deckel des Apparates gebildet wird. Ein Verteilungsteiler, welcher sich im Deckel befindet, bezweckt die sofortige gleichmäßige Verteilung der zu filtrierenden Substanz über den ganzen Filtrierboden. Die Abdichtung zwischen Deckel und Unterteil geschieht mittels Klappschrauben und ist so zuverlässig, daß eine Druckenwendung bis 5 Atm. stattfinden kann. Die Inbetriebsetzung des Apparates ist sehr einfach. Zwischen Deckel und Unterteil wird ein Filtertuch, welches glatt auf dem Siebboden liegt, eingespannt. Je nach der betr. Substanz kann auch noch ein besonderer Filtrierkörper aufgeschwemmt werden. Der Apparat arbeitet entweder mit einer Pumpe oder mit einem Montejus.

Ein neuer Kolierapparat; von J. Wolsiffer³. Der Apparat, der ganz aus Aluminium angefertigt, besteht aus einem Trichter und aus einem Sieb mit Schraubenverschluß. In das aus einem Stück gestanzte, perforierte Sieb legt man die Watte-Kolierscheibe und schraubt den Trichter fest. Ein Verschieben der Kolierscheibe ist unmöglich, da der Trichter nach innen umgebogen ist und dicht abschließt. Der Apparat paßt auf die gangbaren Mensuren von 150–700 ccm Inhalt. Ein beigegebenes Pistill dient zum Auspressen der extrahierten Drogen, dadurch kommen die Hände des Rezipiers mit der Kolatur der Aufgüsse und Abkochungen nicht wie sonst bei der Verwendung der Koliertücher in Berührung. Der Apparat eignet sich außerdem gut, um mechanische Verunreinigungen aus destillierten Wässern, Salzlösungen, Tinkturen etc. rasch zu entfernen. Der Apparat mit Pistill ist mit den Kolierscheiben durch die Engroshandlungen pharmazeutischer Utensilien zu beziehen.

Eine Scheidevorrichtung für verschieden schwere Flüssigkeiten konstruierte D. Holde⁴. Der Apparat wird von der Firma D. Peters & Rost, Berlin N., geliefert.

1. Vierteljahrscr. f. prakt. Pharm. 1904, 352, Abbild. 2. Chem. Industr. 1904, No. 6; d. Pharm. Ztg. 1904, 811, Abbild. 3. Apoth.-Ztg. 1904, 954, Abbild. 4. Ztschr. f. Untersuch. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, 41; d. Pharm. Ztg. 1904, 209, Abbild.

Leicht transportable Analysenwaage. Die Waage hat einen kurzarmigen Aluminiumbalken mit Arretierung des Balkens und der Gehänge, Pinselvorrichtung, um die Schalen in Ruhe zu stellen, sowie Planlager von Achat. Sie steht in einem mattgeschliffenen Nußbaumkasten von 86 cm Höhe, 27 cm Breite, 16 cm Tiefe, welcher vorne einen Glasschieber und hinten eine Glaswand hat, sowie mit verschließbaren Holzschiebern zum Schutze der Glaswände versehen ist. Im unteren Teile des Kastens ist ein herausziehbarer Gewichtsblock angeordnet, enthaltend 1. für analytische Zwecke: 1 Satz Analysengewichte vom 1 mg bis 50 g vergoldet, Bruchgramme von Platin; 2. für Apotheken-Visitationen: 1 Normalsatz von 1 mg bis 200 g, alle 2er doppelt, mit den Verkehrs-Fehlergrenz-Gewichten; 3. Stellschrauben-schlüssel, Libelle und Pinzette sind ebenfalls in diesem Gewichtsblock eingelassen. Für den Transport werden die Schalen durch Einschieben von Messingdrähten, und der Wagbalken durch Klammern, festgehalten. Die Waage kann so, ohne weitere Verpackung, in zusammengesetztem Zustande transportiert werden. Die Maximalbelastung beträgt 200 g, Empfindlichkeit $\frac{1}{10}$ mg, Schalendurchmesser ist 50 mm. Die Waage eignet sich vorzugsweise für Studierende und für Apotheken-Revisoren, da dieselbe verschließbar und sehr leicht transportabel ist. Sie ist von der Hamburger Firma Emil Dittmar & Vierth zu beziehen¹.

Neue Präzisions-Dezimalwaage. Diese neu konstruierten Dezimalwagen sind ebenso fein gearbeitet, wie Apothewagen und haben die gleiche Empfindlichkeit wie diese, nehmen aber weniger Raum ein und brauchen keine großen Gewichte. Die Wagen sind auf einem polierten Hartholzbrett aufgeschraubt, in welches der dazu gehörige Gewichtssatz eingbohrt ist. Die Wagen werden mit zwei geteilten Gradbogen, auf beiden Seiten zum Ablesen oder nur mit einer Spitze geliefert. Die Waage zu 20 kg Tragkraft ist in Deutschland präzisionseichfähig. Die Wagen werden in verschiedener Ausstattung, mit flachen oder hohen runden und viereckigen Messingschalen, Spiegelglas- oder Schiefer-Platten geliefert. Die Wagen sind der Firma Emil Dittmar & Vierth, Hamburg, geschützt².

Eine Vorrichtung zum selbsttätigen Abwägen bestimmter Flüssigkeitsmengen bringt die Deutsche Patent-Industrie, G. m. b. H., in Berlin W. 30, in den Handel³.

Das Glycerinometer von C. Stiepel⁴ ist ein Satz von 2 Aräometern, deren Skalen den Gehalt an Glycerin in Glycerinwasser von 0—35 % und von 35—70 % bis zu $\frac{1}{4}$ Prozenten genau ermitteln lassen. Derartige Instrumente haben jetzt Bedeutung erlangt, weil in den Seifenfabriken neben salzhaltiger Unterlage auch reine Glycerinwässer erzeugt werden, deren Gehaltsbestimmung durch einfache Spindelung möglich ist. Für die Ausführung der Spindelung empfiehlt Stiepel die Verwendung von Aräometerzylindern nach H. Winter. Die Ablesung sei am genauesten, wenn bei eingetauchtem Aräometer der Zylinder vollständig gefüllt ist, sodaß am oberen Rande abgelesen werden müsse. Um dies bewerkstelligen zu können, tragen die genannten Zylinder außen einen 5 cm hohen Kragen, in den die überlaufende Flüssigkeit abfließt, ohne Unsauberkeit zu verursachen. Die Apparate sind von dem chem.-techn. Laboratorium von C. Stiepel, Berlin N. 24, Elsassersstraße 42, zu beziehen.

Ein Differential-Aräopyknometer wurde von Rebenstorff⁵ konstruiert. Dasselbe dient zur schnellen Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten. Die hierbei übliche Benutzung des Pyknometers wird durch den Apparat abgekürzt, da statt der Wägung eine Ablesung am Stengel des auf destilliertem Wasser schwimmenden Apparates das spezifische Gewicht ergibt und die Innehaltung der Meßtemperatur leichter erreicht wird.

1. Apoth.-Ztg. 1904, 759, Abbild.

2. Ebenda 759, Abbild.

3. Pharm. Ztg. 1904, 209, Abbild.

4. Der Seifenfabrikant 1904, 882;

d. Pharm. Centralh. 1904, 740.

5. Chem.-Ztg. 1904, 889; d. Pharm. Ztg.

1904, 896, Abbild.

Auch das Abtrocknen des Pyknometers fällt fort, und es findet auch eine teilweise Aufhebung der Wirkungen von Temperaturabweichungen von der Meßtemperatur statt, so daß die Gewinnung zuverlässiger Werte erleichtert ist. Der unter Musterschutz stehende Apparat wird vom physikalisch-chemischen Institut D. Göckel, Berlin W., geliefert.

Ein *neues Densimeter* hat J. Jacobsen¹ vorgeschlagen. Dasselbe dient zur schnellen Messung der Flüssigkeitsmenge, die durch einen beliebigen festen Körper verdrängt wird.

Zur *Bestimmung des spezifischen Gewichts fester, körniger Massen* hat sich O. Konrad² in Schöna i. Sa. einen kleinen Apparat schützen lassen (G.-M. No. 215002). Der Apparat, welcher aus einer unten erweiterten und beschwerten, oben offenen Glasröhre besteht, wird mit den zu untersuchenden körnigen u. dergl. Körpern oder Flüssigkeit bis zu einem bestimmten Strich gefüllt und in ein Gefäß mit Wasser gesenkt. Je nach dem spezifischen Gewichte wird die Senkwage verschieden tief einsinken, und nach der an der Glasröhre befindlichen Skala ersieht man das spezifische resp. das Volumgewicht.

Eine *neue Pyknometer-Pipette* wurde von O. Fischer³ empfohlen. Dieselbe stellt eine Pipette dar, deren beide Fortsätze nach oben abgebogen sind, so daß beim Umlegen ein Ausfließen der abpipettierten Flüssigkeit verhindert wird. Der untere Teil der Pipette ist abgeplattet, um sie auf der Wagschale oder dem Arbeitstisch stabil aufsetzen zu können. Bei der Marke ist das Röhrchen stark verjüngt. Dies ermöglicht ein auf 1 mg genaues Einstellen. Man hantiert zweckmäßig derart, daß man den Überschuß der etwas oberhalb der Marke aufgesogenen Flüssigkeit mit einem Stückchen Filtrierpapier von der nach abwärts gekehrten Spitze absaugt. Die Pipette wird hierauf horizontal gestellt, der äußere Teil der Spitze trocken gewischt, und die Pipette ist zum Wägen bereit. Um ein möglichst bequemes Arbeiten zu ermöglichen, ist die leere Pipette auf genau 10 g austariert. Das um 10 g verminderte Gewicht der gefüllten Pipette ergibt infolgedessen das zehnfache spezifische Gewicht der Flüssigkeit. Die Pyknometer-Pipette ist durch die Firma Alois Kreidl in Prag zu beziehen.

Ein *neuer Literkolben*; von A. Goske⁴. Bei der Herstellung von Normallösungen kann es lästig empfunden werden, daß man bei der Überprüfung entweder die Flüssigkeit aus dem Literkolben in einen Maßzylinder überführen, oder daß man 100 ccm mit der Pipette herausnehmen muß. In letzterem Falle muß dann zum Verdünnen noch ein Maßzylinder zur Hand genommen werden. Um dieses zu vermeiden hat Verf. einen Maßkolben konstruiert, dessen Hals in ccm eingeteilt ist. Für die Überprüfung füllt man die Bürette aus dem Kolben und liest an der Skala desselben die verbliebenen Kubikzentimeter ab, z. B. 942. Dann wird nach der Berechnung im Kolben verdünnt, so daß die Lösung normal ist; also z. B. die 942 ccm auf 984 ccm gebracht. Wenn nur wenig zu verdünnen ist, kann natürlich der Rest aus der Bürette noch mit verwendet werden (Silberlösung u. a. w.). Andererseits kann leicht bei erforderlich werdender größerer Verdünnung noch Lösung aus dem Kolben entfernt werden. Der Kolben wird von Dr. Heinrich Göckel, Berlin W., sorgfältig justiert und mit genauen Nomenklaturen und Garantiestempel versehen, in den Handel gebracht. Es werden Größen zu 1, 2 und 5 l hergestellt.

Eine *Sicherheitspipette* zum Gebrauch bei Massenanalysen wurde von W. Hirschel⁵ konstruiert. Diese Pipette erspart das Saugen und Einstellen auf die Marke und ist mit nur einer Hand bequem zu regulieren, so daß die zweite Hand für das Umstellen der Gefäße frei bleibt. Die Pipette ist durch die Firma W. J. Rohrbecks Nachf. in Wien zu beziehen.

1. Rép. de Pharm. 1904, No. 4; d. Pharm. Ztg. 1904, 897, Abbild.
2. Pharm. Ztg. 1904, 186.
3. Chem.-Ztg. 1904, 359; d. Pharm. Ztg. 1904, 896, Abbild.
4. Ebenda 795; d. Apoth.-Ztg. 1904, 721, Abbild.
5. Ebenda 359; Pharm. Ztg. 1904, 396, Abbild.

Eine neue Voll- und Meßpipette; von C. Meyer¹. Die Pipette ermöglicht sehr leicht ohne jede Vorsichtsmaßregel eine automatische Einstellung des Nullpunktes. Man saugt von der Seite an bei etwas hochgezogenem inneren Hohlstab, bis die Flüssigkeit eben die Kugel erreicht, schiebt den Stab hinunter und läßt den Überschuß abfließen; der Fingerverschluß fällt vollständig weg. Die Gefahr, beim Ansaugen Flüssigkeit in den Mund zu bekommen, ist durch einen Kugelraum fast völlig behoben. Erneutes Hochschieben des Stabes läßt den jeweilig vermerkten Inhalt ganz abfließen (Vollpipette) oder teilweise, wie bei einer Meßpipette, und endlich läßt sich auch der Abfluß so regulieren, daß der Strahl wie bei einer Bürette schneller, langsamer oder tropfenweise austritt. Die Pipette ist gesetzlich geschützt und wird von der Firma Reinh. Kirchner & Cie., Ilmenau i. Thür., in den Größen 10, 25 und 25 ccm hergestellt.

Büretten mit angeschmolzenem Trichter empfiehlt J. Katz². Diesen Trichter kann sich jeder leicht in der Weise an der Bürette machen, daß man das obere Ende der Bürette in einer Bunsenflamme etwa 2—3 cm lang bis zum Weichwerden erhitzt und dann mit einem kegelförmigen Stück Holzkohle oder Messing trichterförmig auftreibt.

Eine neue Bürette zum genaueren Einstellen von Normallösungen; von A. Hesse³. Um Normallösungen zum Titrieren genauer herstellen und einstellen zu können als mit den allgemein üblichen Büretten, hat Verf. eine Bürette anfertigen lassen, die folgende Verbesserung aufweist. Die ersten 0,5 ccm sind in $\frac{1}{100}$ ccm eingeteilt, der dann folgende Teil der Bürette hat die auch sonst übliche Einteilung in $\frac{1}{10}$ ccm. Eine größere Strecke als 0,5 ccm in $\frac{1}{100}$ ccm zu teilen erübrigt sich, da man leicht den Zu- und Abfluß so regulieren kann, daß beim Beginn des Arbeitens die Flüssigkeit in diesem engen Teil einsteht. Um ein eventuelles Übersteigen der Flüssigkeit bei zu schnellem Öffnen des Zufußhahnes zu verhindern, ist oberhalb des Nullpunktes eine becherförmige Erweiterung angebracht. Der untere Teil der Bürette ist ebenfalls verengert und in $\frac{1}{100}$ ccm geteilt und zwar von 49—51 ccm, da oft etwas zu schwache und auch zu starke Normallösungen vorliegen können. Da an den Übergängen vom Bürettenrohr zu den verengten Teilen keine exakten Volumeinteilungen angebracht werden können, so sind die Übergänge ohne jede Teilung gelassen. Das Arbeiten mit dieser Bürette geht ebenso leicht vor sich wie mit den alten, der Zufuß und das Einstellen bewerkstelligt sich ebenfalls bequem. Es braucht nicht weiter erwähnt zu werden, daß sich bei Benutzung dieser Bürette eine natürlich weit genauere Einstellung der Lösungen bewirken läßt als mit den sonst im Gebrauch befindlichen. Die Bürette soll nur zur Einstellung von Normallösungen dienen und zwar in Fällen, wo man weiß, daß der Endpunkt des Titrierens innerhalb der $\frac{1}{100}$ ccm-Teilung liegt. Die Bürette, die trotz der verengten Teile eine handliche Länge behält, wird von der Firma Dr. Heinrich Göckel, Physikalisch-Chemisches Institut, Berlin, in mustergültiger Ausführung geliefert.

Zweiweghahn-Bürette; von W. Flemming⁴. Die Bürette ist mit einem starken Füllrohr verbunden, welches ihre Verlängerung bildet und von ihr durch einen Zwischenboden getrennt ist. Von der Bürette und ebenso vom Füllrohr führen Rohre zum Hahn, welcher als Zweiweghahn gestaltet ist und die Bürette mit dem Füllrohr verbindet, so daß ein Füllen bzw. Entleeren derselben stattfinden kann. Auch die Einstellung auf den Nullpunkt erfolgt auf diesem Wege. Eine Drehung um 180° bringt den Hahn in die Stellung zur Titration nach Art gewöhnlicher Hahnbüretten. Verf. verglich die Bürette in längerem Gebrauche mit sogenannten »automatischen« Büretten, welche ein besonderes Füllrohr besitzen und ein Rückentleeren durch dieses nicht gestatten. Nach diesen Versuchen kann er die »automatisches

1. Chem.-Ztg. 1904, 665; Apoth.-Ztg. 1904, 582, Abbild. 2. Pharm. Ztg. 1904, 27. 3. Chem.-Ztg. 1904, 1172; Apoth.-Ztg. 1904, 985, Abbild. 4. Ebenda 818; Ebenda 721, Abbild.

Einstellung gegenüber der sehr bequemen Einstellung durch Rückentleerung in die Flasche, wie sie bei obiger Konstruktion stattfindet, als wesentlichen Vorteil nicht ansehen. Die Rückentleerung obiger Konstruktion ermöglicht auch jede andere Einstellung, z. B. auf 10, 20, 40 u. s. w., während automatische Büretten nur auf 0 einzustellen sind. Überdies erhöht das besondere Füllrohr, welches bei automatischen Büretten bis zur 0-Marke führt, die Zerbrechlichkeit und die Kosten, erschwert die Reinigung und die Füllung der Bürette. Die Zweiweghahn-Bürette füllt sich bedeutend rascher als die automatische. Die Bürette ist von Max Kaehler & Martini, Berlin W., zu beziehen.

Einen *Titrierapparat für Massentitration* brachte die Firma Thüringer Glas-Instrumentenfabrik von W. Schmidt & Co., Luisenthal i. Th., in den Handel¹.

Titriergesäße mit weißem Emailleboden; von A. Hesse². Beim Titrieren ist oftmals der Farbumschlag sehr schlecht zu sehen. Um diesem Übelstande abzuweichen, hat die Firma Max Kaehler & Martini, Berlin, Titriergesäße (Bechergläser und Erlenmeyerkolben) mit weißemailliertem Boden hergestellt. Besonders gute Dienste leisten sie beim Titrieren mit schwach gefärbten Flüssigkeiten, wie z. B. bei der Titration des Eisens durch Kaliumpermanganatlösung.

Ein *Bürettengestell* nach Vosatka³ besteht aus einer Führungstange, auf welcher der eigentliche Bürettenhalter auf und ab gleitet; dieser hat auf jeder Seite je eine federnde Metallhülse, welche mittels Schrauben gezogen oder gelockert werden kann. Man lockert nun die Metallhülse, steckt die eigens für die Gestelle hergestellte Bürette, die unten in eine massive Verlängerung ausläuft, in die Hülse und zieht letztere durch Drehung der Schraube zu. Das Gestell ist so zur Arbeit vorbereitet. Die Büretten können beliebig hoch oder niedrig gestellt werden, sie stehen vollkommen fest und vertikal, die Skala ist in ihrem ganzen Umfange sichtbar, und das Gestell nimmt bei geringem Gewicht einen kleinen Raum ein. Die Alleinverfertigung und den Verkauf dieser gesetzlich geschützten Gestelle hat die Firma Alois Kreidl in Prag übernommen.

Neues sterilisierbares Augentropfglas. Dasselbe ist von F. Becker konstruiert und wird von der Firma Hans Schröder in Köln a. Rh. vertrieben. Es besteht aus einem kurzen Reagensglase, das mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist. Durch die Bohrung ist ein sich nach unten verjüngender Glasstab geführt, der unten schraubenartig ausläuft, um die Adhäsionsfläche zu vergrößern, und in einem runden Knöpfchen endet. Das Sterilisieren der Flüssigkeit kann über jeder beliebigen Flamme geschehen. Man zieht den Glasstab so weit heraus, daß nur der spiralartig ausgezogene Teil sich noch innerhalb des Gläschens befindet, wobei man den herausragenden Teil des Glasstabes als Halter benutzt. Da der Glasstab unten dünner ist, so kann der sich entwickelnde Dampf neben dem Stabe durch die Bohrung entweichen, wobei er das untere Ende des Stabes sterilisiert. Nach vollendeter Sterilisierung schiebt man den Stab wieder in das Gläschen zurück. Nach angestellten Versuchen hält sich der sterilisierte Inhalt des Gläschens wochenlang keimfrei⁴.

Neue Augentropfgläser wurden von Gebrüder Bandekow⁵, Berlin SW. 61, in den Handel gebracht.

Sterilisierte Arzneiröhren zur direkten Injektion wurden von Bardet und Sallot⁶ empfohlen.

Eine neue chirurgische Spritze von W. Schmidt & Cie.⁷ in Luisenthal i. Thür. Der Stößer der Spritze ist hohl und oben mit einem Gummistopfen

1. Pharm.-Ztg. 1904, 209, Abbild. 2. Chem.-Ztg. 1904, 18. 3. Ebenda 795; Pharm. Ztg. 1904, 896. 4. Münch. med. Wochenschr. 1904, No. 24; Apoth.-Ztg. 1904, 591, Abbild. 5. Apoth.-Ztg. 1904, 382, Abbild. 6. Nouv. Remèd. 1904, No. 12; d. Pharm. Ztg. 1904, 589, Abbild. 7. D. Mech.-Ztg. 1904, No. 5; d. Pharm. Ztg. 1904, 312, Abbild.

verschließbar, das untere Ende ist mit einem Loche versehen. Diese Anordnung gestattet ein Füllen der Spritze durch Eingießen der Flüssigkeit durch den Stößer. Der obere Teil des hohlen Stößers ist erweitert und kann als Reservoir für die einzuspritzenden Medikamente dienen. Er faßt ungefähr doppelt soviel Flüssigkeit wie der Spritzenzylinder. Es wird also in vielen Fällen das Mitnehmen einer Vorratsflasche vermieden werden können. Eine weitere Neuerung ist der nach innen umgebogene Rand des Zylinders, welcher verhindert, daß der Stößer beim Gebrauch unabsichtlich ganz herausgezogen wird. Trotzdem gestattet diese Neuerung das gänzliche Entfernen des Stößers. Man zieht denselben bis zum Ende heraus und drückt nun schief auf die Seite, wodurch das als Dichtung dienende Gummischiebhorn an einer Stelle austritt und nun durch leichtes Drehen ganz entfernt werden kann. Ein Weichgummihütchen, welches auf die Spitze der Spritze geschoben werden kann, verhindert das Ausfließen während des Transportes.

Verbesserte aseptische Injektionspritze ganz aus Glas mit mehrteiligem Glaskolben. Diese ganz aus Glas hergestellte aseptische Spritze hat ähnlichen Injektionspritzen gegenüber u. a. den Vorzug, daß man im Stande ist, sobald dieselbe durch vielen Gebrauch undicht geworden ist, die Ringnute mit geeignetem Material wieder auszudichten. Das Muster ist der Firma Reinh. Kirchner & Cie. in Ilmenau i. Thür. gesetzlich geschützt¹.

Eine neue Stäbchenspritze für die Rezeptur brachte H. Keyl² in den Handel. Die Stäbchenspritze soll dazu dienen, den kleinen, augenblicklichen Rezepturbedarf von Jodoform- und anderen Stäbchen von 2¹/₂, 3, 3¹/₂ und 4 mm-Stärke schnell und ohne Mühe herzustellen. Die Spritze besteht aus einem Zylinder mit Fuß, einem gezahnten Handgriff, Deckplatte, Verschlusmutter, 4 Vorlagen und einem Füllholz. Die Handhabung ist eine sehr einfache; man löst die Verschlusmutter, bringt den Kolben durch Drehen des Handgriffs in die tiefste Stellung, füllt die Masse in den Zylinder — der Zylinder nimmt ca. 10 g Masse auf — drückt dieselbe mit dem Füllholz so fest, daß keine Lufträume dazwischen bleiben, legt auf den Zylinder die für die gewünschte Stärke der Stäbchen passende Vorlage und schraubt die Mutter fest. Hierauf nimmt man den Zylinder in die linke Hand, hält die Mutter an die Tischkante und dreht den Handgriff langsam und gleichmäßig nach rechts. Das austretende Stäbchen läßt man auf die Tischplatte, besser noch auf eine Mattglasplatte oder ein Blatt Pergamentpapier, gleiten. Je langsamer und gleichmäßiger man den Handgriff dreht, desto glatter und gerader werden die Stäbchen. Ein weiterer Vorteil des Apparates ist, daß keine Rückstände zurückbleiben. Die Spritze ist aus bestem Material gefertigt und sauber vernickelt. Das Reinigen, das man am besten sofort nach dem Gebrauch vornimmt, damit alle Rostbildung ausgeschlossen bleibt, ist sehr leicht zu bewerkstelligen. Man verwendet dazu praktisch Benzin. Der Apparat ist dem Fabrikanten durch D. R.-G.-M. No. 220 748 geschützt.

Neue Flaschenverschlüsse wurden von St. Kosicki³ in Exin (Posen) konstruiert. Dieselben werden von der Firma C. Mensching in München, Josephstraße, vertrieben.

Praktische Kappenflaschen für Chloroform u. s. w. D. R.-P. 142 473 hat die Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation⁴ in Berlin SO. eingeführt. Die Verwendung dieser neuen Packung wird überall da, wo es sich um absolut sichere Aufbewahrung größerer Mengen Chloroform handelt, die nach Anbruch der Flasche in Zwischenräumen völlig ausgenutzt werden sollen, von größtem Vorteil sein. Die Patent-Kappenflasche vereinigt die Vorzüge der Stöpselflaschen mit denen der zugeschmolzenen Röhren. Das in der Kappenflasche aufbewahrte Chloroform ist durch das Zuschmelzen der Röhre zunächst absolut sicher von der äußeren Luft ab-

1. Apoth.-Ztg. 1904, 574, Abbild.

2. Ebenda 286, Abbild.

3. Pharm. Ztg. 1904, 312, Abbild.

4. Ebenda 312, Abbild.

geschlossen. Ist die Flasche zum Gebrauch geöffnet worden und soll sie wieder luftdicht verschlossen werden, so geschieht dies durch einfaches festes Aufsetzen der aufgeschliffenen Kappe.

Ein *automatischer Verschluss für Reducierflaschen* wurde von Steinlen¹ konstruiert und wird von der Firma Fr. Hugershoff in Leipzig geliefert.

Ein *Bunsenventil aus Glas* wurde von L. Steinlen² konstruiert.

Ein *neuer Aufsatz für Gärkolben* wurde von Politzer³ konstruiert. Die bei Gärversuchen und Hefeuntersuchungen in Verwendung stehenden Kolbenaufsätze haben den großen Nachteil, daß die in denselben vorgelegte konzentrierte Schwefelsäure oft in den Kolben zurückgesaugt wird, was das Mißlingen der Untersuchung zur Folge hat. Das Anbringen einer Sicherheitkammer hat nun diesem Übelstande abgeholfen, indem die zurückgesaugte Schwefelsäure in dieser zurückgehalten wird, also in den Kolben nicht gelangen kann. Bei eintretender Gasentwicklung wird die Schwefelsäure wieder aus der ersten Kammer in die zweite gedrückt und der Schwefelsäureverschluss bleibt intakt. Diesen Apparat liefert die Firma Alois Kreidl in Prag.

Ballon-Auslauf > Flott. Eine neue zweckmäßige Ausgüßvorrichtung für Ballons und Korbflaschen hat Karl Faller in Offenburg (Baden) konstruiert. Sie besteht in einem verzinnnten, konisch zulaufenden Kupfermundstück, das in die zu entleerenden Ballons oder Korbflaschen eingesetzt wird und behufs Vermeidung von Undichtigkeit zwischen Flaschenhals und Ausgüßrohr mit einer Gummidichtung versehen ist. In dem Ausgüßrohre selbst ist ein Zinnrohr so eingelötet, daß ein ungehinderter Luftzutritt in den Ballon erfolgen kann, selbst wenn durch die ganze Weite des Ausgüßrohres die Flüssigkeit strömt, wodurch das unangenehme Umherspritzen beim Ausgießen vermieden wird. Von der Entleerungsvorrichtung werden entsprechend dem verschiedenen Halsdurchmesser der Ballons verschiedene Größen angefertigt. Zum Abfüllen von Säuren aller Art wird der Ballon-Ansaulauf auch aus Guttapercha hergestellt⁴.

Idealerstäuber mit Verschluss im Flaschenhals. Der Idealerstäuber ist ganz aus Glas. Durch eine Vierteldrehung des Oberteiles ist die im Glase befindliche Flüssigkeit sicher abgeschlossen, sodaß weder ein Auslaufen noch eine Verdunstung stattfinden kann. Das sonst sehr lange, schwache Steigrohrchen ist hier kurz, kompakt und haltbar und bei einer etwaigen Verunreinigung vermittelt eines Pferdehaares oder dergleichen leicht zu reinigen. Der Idealerstäuber wird von der Firma Reinh. Kirchner & Cie. in Ilmenau i. Thür. in flacher und in runder Form hergestellt. Für lichtempfindliche Flüssigkeiten kann derselbe aus braunem anaktinischen oder anderem dunklen Glas hergestellt werden. Der Idealerstäuber ist gesetzlich geschützt⁵.

Eine *neue Einatmungsflasche*, die unter dem Namen *Ideal* der Firma Pfeiffer & Sohn in Jena geschützt ist, ist folgendermaßen zusammengesetzt: Durch den Kork der Flasche gehen zwei verschieden lange Rohre. Das eine bis auf den Boden reichende dient dem Eintritt der Luft, während an dem anderen dicht unter dem Korko endigenden gesaugt werden soll. Letzteres besteht aus 2 Teilen und zwar einem unteren trichterförmigen und einem oberen stöpselartigen Teil. Dadurch wird einmal die Möglichkeit gegeben, neue Einatmungsflüssigkeit einzugießen, zum anderen in den Trichter z. B. Mentholkristalle unterzubringen und damit eine Mentholwasser-einatmung zu ermöglichen. Andererseits können auch Watte- und Gaze-bäuschchen, die mit der einzuatmenden Flüssigkeit getränkt sind, in den Trichter gelegt werden. Zur Verhütung einer Rohrverwechselung ist das zur Einatmung bestimmte aus braunem Glas hergestellt. Die Flasche selbst wird zur Hälfte mit der Einatmungsflüssigkeit gefüllt⁶.

1. Chem.-Ztg. 1904, 1051; d. Pharm.-Ztg. 1904, 1058, Abbild. 2. Pharm. Ztg. 1904, 1058, Abbild. 3. Ebenda 209, Abbild. 4. Apoth.-Ztg. 1904, 447, Abbild. 5. Ebenda 668, Abbild. 6. Pharm. Centralh. 1904, 614.

Salmiakgeistfläschchen aus Glas. Das Salmiakgeistfläschchen ist ganz aus Glas und hat gegen die bisher gebräuchlichen den Vorteil aufzuweisen, daß beim Betupfen eines Insektenstiches mit Ammoniak der Stöpsel nicht erst entfernt werden muß. Nachdem man den Stöpsel so gedreht hat, daß die in demselben befindliche Nute mit der im Flaschenhalse befindlichen Aussparung korrespondiert, wird mit einer Schüttelbewegung, bei nach unten gerichtetem Stöpsel, der an der Spitze des Stöpsels befindliche Tropfen auf die gestochene Körperstelle getupft. Durch Vermeidung des Luftzutritts wird verhindert, daß mehr als ein Tropfen des Inhalts nach jeder Schüttelbewegung austritt, und man kann auf diese Weise eine beliebige Anzahl Tropfen herausnehmen, ohne daß ein Öffnen des Fläschchens nötig ist. Nach erfolgtem Gebrauch ist mit einer entsprechenden Drehung des Stöpsels der Inhalt wieder abgeschlossen. Das Fläschchen kann auch als Parfümfläschchen verwendet werden. Der Vertrieb erfolgt durch die Firma Reinh. Kirchner & Cie. in Ilmenau i. Thür.¹

Neuer Flaschenverschluß zum Gebrauch beim Sterilisieren von Kindermilch; von Paul Korten². Dieser neue Flaschenverschluß besteht aus einem Porzellan-Doppelkeil mit Rille, in welche eine durchlochte besonders gearbeitete Gummischeibe eingebracht wird. Der Verschluß kann auf jeder Flasche mit abgeschliffenem Rand benutzt werden. Die Gebrauchsanweisung ist folgende: Nachdem die Gummischeibe in die Rille gebracht ist, wird der Verschluß lose in den Flaschenhals gesteckt, sodaß die Gummischeibe auf dem glatten Halsrand liegt. Die Milch in der Flasche wird in einem mit Wasser gefüllten Kessel zum Kochen gebracht. Durch das Kochen entströmt die Luft dem Innern der Flasche unter der Gummischeibe her und es entsteht in der Flasche ein luftverdünnter Raum. Beim Öffnen des Kessels bezw. bei der Herausnahme und Abkühlung der Flasche sucht die Außenluft sofort Eintritt in die Flasche, wird aber durch die Gummischeibe hieran verhindert und so drückt sie die Gummischeibe so fest auf den Flaschenhalsrand und in den Flaschenhals hinein, daß das Innere der Flasche vollständig luftdicht abgeschlossen wird. Als besonderer Vorteil des Korten-Verschlusses ist hervorzuheben, daß sich der untere Porzellankeil beim Schließen auf die Einbuchtungen der Halswandungen der Flasche legt, sodaß die Milch nicht an den Gummi gelangen kann. Beim Reinigen des Verschlusses nimmt man die Gummischeibe aus dem Keil, und so ist jeder Teil auf die einfachste Weise gründlich zu säubern. Zu beziehen ist der Verschluß von Paul Korten, Bad Godesberg.

Milchsterilisator; von Erwin Nicolaus³. Der von Rietschel & Henneberg gebaute Apparat besteht aus einer Kammer, die in ihrem Inneren auf Gitterböden die in Kästen gestellten Flaschen aufnimmt. Der Dampf strömt durch ein fein durchlohtes Rohr am Boden der Kammer ein. Am Apparat befindet sich ein Thermometer und ein Sicherheitstandrohr. Der Betrieb ist folgender: Nachdem die Kammer beschickt ist, also die gefüllten Milchflaschen auf den Horden stehen und die Tür der Kammer hermetisch verschlossen ist, läßt man Dampf eintreten. Bemerkt sei noch, daß die Flaschen bis 3 cm unter Flaschenhalsoberkante gefüllt, und daß die Verschlußdeckel lose aufzulegen sind. Der Dampf drückt die Luft heraus, da seine Spannung um ein wenig die Luftspannung übertrifft. Ventil und Hahn sind jetzt geöffnet, um der Luft freien Abzug zu gewähren. Zeigt das Thermometer 100°, so beginnt die Keimtötung; man rechnet für diese etwa 30 Minuten. Erst nach Ablauf dieser Zeit wird das Dampfventil geschlossen und das Luftventil geöffnet. Der Dampf hat sich inzwischen teilweise kondensiert, und es ist sowohl eine kleine Temperatur- als Druckverminderung eingetreten. Die Luft ist aus der Kammer und somit aus den sämtlichen Flaschen vollständig entfernt. Läßt man nun durch das Ventil Luft hinzutreten, so muß sich ein kleiner Drucküberschuß

1. Apoth.-Ztg. 1904, 646, Abbild.

2. Ebenda 489, Abbild.

3. Gesdh.-Ing. 1904, 68.

im Raume einstellen, der sich auch auf die Flaschenverschlüsse legt und diese sofort schließt (wie beim Soxhlet). Die Lufteströmung läßt man so lange andauern, bis die Kammer vom Dampf befreit und ausgetrocknet ist. Hierauf kann diese geöffnet werden.

Die Patent-Faßpumpen der Firma Ferd. Bethhäuser in Nürnberg-Doos weisen gegenüber den bisher üblichen Weißblechpumpen eine Reihe wesentlicher Unterschiede auf. Der Umstand, daß die Pumpen vollständig abgeschlossen sind, ermöglicht ein reinliches, schnelles Arbeiten und schließt ein Überlaufen oder Verluste gänzlich aus. Das Saugrohr, welches in beliebiger Höhe eingestellt werden kann, besteht aus gezogenem Stahl; die inneren Teile sind verzinkt (für Säuren werden dieselben verbleit geliefert). Die Patent-Membranpumpe der obengenannten Firma unterscheidet sich von den üblichen Flügelpumpen durch ihre große Einfachheit und Billigkeit. Sie kann sowohl als Saug- wie auch als Druckpumpe überall Verwendung finden. Sie arbeitet nur durch Hin- und Herbewegen der Membran und entbehrt Kolben und Zylinder, wodurch jede metallische Reibung vermieden wird, so daß selbst sandige und schlammige Flüssigkeiten ohne Gefahr für die Leistungsfähigkeit gefördert werden können¹.

Neue Laboratoriums-Vakuumpumpen. Zum Ersatz für die in Laboratorien meist gebräuchlichen Wasserstrahlpumpen sowie in solchen Fällen, wo Wasserstrahlpumpen nicht verwendbar sind wegen mangelhaften Wasserleitungsdruckes, hat die Firma Gustav Christ & Cie., Berlin S. 42, eine kleine Laboratoriums-Vakuumpumpe konstruiert, welche den Anforderungen des Laboratoriums beim Arbeiten mit Saugfiltern, Vakuum-Trockenapparaten und Vakuum-Verdampfapparaten genügt. Die Luftpumpe, welche mit Handkurbelrad und mit fester und loser Riemenscheibe geliefert wird, hat einen Zylinderdurchmesser von 36 mm, einen Hub von 80 mm, was ein Hubvolumen von 80 ccm ergibt. Der Metallkolben ist in den Zylinder luftdicht eingeschliffen, ohne Verwendung von Dichtungsringen; das zur Schmierung des Kolbens verwendete Öl macht die Abdichtung vollkommen. Mit der Pumpe läßt sich eine Luftverdünnung bis ca. 28 mm Quecksilbersäule erzielen. Die Verbindung mit den Apparaten geschieht durch Bleirohr oder dickwandigen Gummischlauch. Der Antrieb kann von einer Transmission, auch direkt von einem Elektromotor oder einer Wasserturbine geschehen, wobei die Luftpumpe eine große hölzerne Schnurscheibe trägt².

Eine neue Methode zur Erzielung hoher Vakua nach E. Erdmann³ stützt sich auf die Kältewirkung der flüssigen Kohlensäure und flüssigen Luft. Zunächst wird aus dem Destillationsapparat mit einer gewöhnlichen Wasserstrahlpumpe die Luft zum größten Teil entfernt, dann wird getrocknete Kohlensäure eingeleitet, wieder ausgepumpt u. s. w. Dies wird einige Male wiederholt, um möglichst alle Luft aus dem Apparate zu verdrängen. Zuletzt wird auch die Kohlensäure bis auf etwa 20–25 mm Druck ausgepumpt. In dem Apparat ist nun ein kleines Gefäß eingeschaltet, welches mit flüssiger Luft gefüllt ist. Es kondensiert sich dann die in dem Gefäß befindliche Kohlensäure und der Druck in dem Apparate sinkt innerhalb einer Minute von 20 mm auf 0,1 mm und noch weniger. Verf. erhielt als niedrigsten Druck, den er abgelesen hat, 0,026 mm. Es ist aber durchaus erforderlich, daß die Kohlensäure absolut rein ist und ganz besonders keine Luft gelöst enthält. Die Bombenkohlensäure des Handels enthält stets Luft gelöst.

Ein einfaches Wasserstrahlgebläse empfiehlt Herzberg⁴. Dieses Wasserstrahlgebläse kann sich jeder Chemiker mit Leichtigkeit selbst auf folgende Weise herstellen: Eine Stangenspargelkonservenbüchse oder eine ähnliche Weißblechemballage, die etwa 20 cm Höhe und 8–10 cm Durchmesser hat,

1. Pharm. Ztg. 1904, 1054, Abbild.

2. Ebenda 311, Abbild.

3. Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 8456.

4. Chem.-Ztg. 1904, 105; d. Pharm. Ztg. 1904, 209, Abbild.

wird am Deckel in der Mitte und am Rande, am Boden in der Mitte mit zusammen 3 Löchern von der Größe eines Fünfpfennigstückes versehen, praktisch mit Hilfe eines vierkantigen Wandhakens. In das mittlere Loch des Deckels wird mittels eines Korkens oder eines Stückchens Schlauch das Ausflußrohr der Wasserstrahlpumpe gedichtet, in das seitliche ein gebogenes Glasrohr zum Luftausblasen. Ein in den Abflußbottich der Wasserstrahlpumpe gesetztes Stativ mit Ring stützt die Büchse. Bewährt hat es sich, zur Regulierung der Weite der unteren Öffnung ein nicht anliegendes Stück Schlauch durch die Öffnung zu schieben, dessen heraushängende Hälfte man seitlich zwischen Büchsenboden und Stativring durchzieht, wodurch ein Herausschleudern verhindert wird. Verbindet man noch das Luftausströmungsrohr durch einen Schlauch mit einer Woulffschen Flasche oder mit dem hochgezogenen Wasserrohr der leeren Spritzflasche und deren Luftrohr mit der Gebläselampe, um etwa mitgerissenes Wasser festzuhalten, so ist diese Gebläsevorrichtung vollständig. Sie kostet fast nichts (bei Vorhandensein einer Wasserstrahlpumpe) und funktioniert ohne Fehler wie jedes Wasserstrahlgebläse.

Vorrichtung zum Anschluß von Wasserluftpumpen an die Wasserleitung nach H. Schimmel¹. Diese Neuheit in Verbindung mit der bekannten Schlauchkupplung »Immerdicht« dient dem Zweck, in wenigen Minuten Luftpumpen, Gebläse, Destillationsapparate oder Rohrleitungen irgend welcher Art ohne Anwendung von Schellen, Drähten oder Schläuchen absolut dicht mit der Wasserleitung zu verbinden. Der Apparat wird von der Firma Julius Schöber in Berlin SO. 16 hergestellt.

Eine Misch- und Siebmaschine für Klein- und Großbetrieb, D. R.-P. 145516, wurde von J. Golwer² in Berlin-Schöneberg, Bahnstraße, empfohlen.

Mischmaschine mit innen rotierenden Reibwalzen, D. R.-G.-M. Gewisse zu mischende Stoffe neigen dazu, vor oder während des Mischprozesses Klümpchen oder Knötchen zu bilden, wodurch die innige Mischung sehr erschwert resp. verhindert wird; andere Stoffe, wie Erdfarben u. s. w. lassen sich mit spezifisch leichteren oder schwereren Stoffen nur dann innig vermischen, wenn sie gleichzeitig kräftig zusammen verrieben resp. gespachtelt werden. Die Firma R. Mager, Maschinenfabrik Görlitz, G. m. b. H., hat eine Schnellmischmaschine mit rotierenden Reibwalzen konstruiert, welche die Mischung derartiger Stoffe in kürzester Zeit ermöglicht. Die Maschine besteht aus einem rotierenden Zylinder, in welchem entsprechend schwere Walzen durch die an der Wandung erzeugte Reibung mit in Umdrehung versetzt werden; der Antrieb erfolgt durch Handkurbel mit Schwungrad oder durch Riemenscheiben. Der Mischprozeß ist folgender: Das in die Mischtrommel durch die Stirnwand zugeführte Material kommt durch die Umdrehung der Trommel in eine für Mischzwecke günstige, in sich überstürzende Bewegung. Die sich drehende Trommelwandung versucht die Walzen mit hochzunehmen, letztere rollen aber immer wieder vermöge ihres Eigengewichtes nach dem tiefsten Punkte der Trommel, wodurch dauernd eine drückende, reibende, spachtelnde und mischende Wirkung auf das Mischgut ausgeübt wird. Da die Walzen aber immer das Bestreben haben, eng aneinander zu bleiben, bilden sich zwischen den Walzen noch gleiche Reibungsflächen, welche die Wirkung auf das Mischgut noch wesentlich erhöhen. Durchmesser und Gewicht der Walzen müssen in richtigem, durch Erfahrung bedingtem Verhältnis zu der Eigenart des Mischgutes, der Menge derselben und der Mischzeit stehen. Die Reinigung der Trommel und Walzen ist sehr einfach und bequem, da keinerlei komplizierte oder feste Teile in der Trommel eingebaut sind³.

Eine Schnellmischmaschine für Hand- und Maschinenbetrieb zum staubfreien Mischen pulverisierter und griesiger trockener Stoffe, D. R.-G.-M.,

1. Pharm. Ztg. 1904, 313, Abbild.
3. Apoth.-Ztg. 1904, 600, Abbild.

2. Ebenda 186, Abbild.

wurde von der Firma R. Mager, Maschinenfabrik Görlitz, G. m. b. H., in den Handel gebracht¹.

Neue Pillenmaschine »Perla«; von Fritz Kilian². Die bisher gebräuchlichen Pillenmaschinen für Massenbetrieb sind alle nur für weiche, plastische Massen gut geeignet. Sie bieten bei harten Massen Schwierigkeiten und erfordern ein Nachrollen der Pillen. Die neue Pillenmaschine »Perla« beseitigt alle diese Übelstände und stellt aus den schwierigsten, härtesten Massen tadellos runde Pillen her. Die Stränge werden der Maschine durch eine besondere automatische Vorrichtung zugeführt, mittels zwei Walzen zerschnitten und teils gerundet, schließlich durch Walze und Halbzylinder noch nachgerundet. Nachdem die Stränge aus der Strangpresse gekommen sind, werden sie in bestimmten Längen auf den Tisch der Pillenmaschine gelegt. Hier werden sie mittels einer selbsttätigen Transportvorrichtung zwei sich gegeneinander drehenden Walzen zugeführt, wo sie zerschnitten und vorgeundet werden. Von hier aus gehen die Pillen durch eine untenliegende Walze mit Halbzylinder. Hier werden sie nachgerundet und fallen dann in schöner Form aus der Maschine in den unten aufgestellten Behälter.

Neue automatische Tabletten- und Pillen-Komprimiermaschine »Doppel-presser«; von Fritz Kilian³. Die neue Maschine weicht im Prinzip scheinbar nur wenig von der seit Jahren eingeführten und bewährten automatischen Komprimiermaschine »Pfeil« ab. Bei der Pfeilmachine wird der Druck nur durch eine Walze ausgeübt und demzufolge ist die Wirkung des Druckes, wie bei allen anderen bestehenden Maschinensystemen nicht intensiv genug, um die Tabletten beiderseitig gleichmäßig hart zu bekommen. Es ist dies ein Übelstand, der zwar nicht gleich ins Auge fällt, sich aber bei dem unvermeidlichen Umschütten und Verpacken der Tabletten unangenehm bemerkbar macht, indem die eine Seite der Tabletten Neigung zum Abbröckeln zeigt und die Tablette durch den sich dabei bildenden Staub ihr elegantes Aussehen verliert. Bei der neuen Maschine »Doppelpresser« fällt dieser so lästig empfundene Übelstand ganz fort, da bei dieser der Druck nicht wie bisher von der Unterwalze allein, sondern von der Ober- und Unterwalze ausgeübt wird und zwar durch gleichmäßiges Angreifen der Druckwalzen auf Unter- und Oberstempel. Auf diese Weise wird das in der Matrize befindliche Pulver zu gleicher Zeit von oben und unten zusammengepreßt; durch eine derartige Druckanordnung erhalten die Tabletten auf beiden Seiten eine gleichmäßige Festigkeit. Die Maschine bietet dadurch einen Vorteil, den bisher keine Tablettenmaschine aufweisen konnte. Ganz besonders einfach ist bei dem Doppelpresser das Einsetzen der Stempel. Oberwie Unterstempel werden ohne Befestigung — also ohne Schrauben — einfach in die Matrize eingesetzt und da sie zwangsläufig in einer festen Bahn geführt werden, ist ein falsches Einsetzen der Stempel überhaupt ausgeschlossen, sodaß dabei niemals Beschädigungen der Maschine veranlaßt werden können. Infolge des von oben und unten gleichmäßig wirkenden Druckes und der eigenartigen Anordnung der Stempel können auf dem Doppelpresser nicht nur Tabletten, sondern auch Kugeln und Pillen verschiedener Art und Größe komprimiert werden. Die Vorteile der neuen Maschine sind kurz folgende: Die Maschine nimmt wenig Raum ein und ist leicht zu transportieren; sie arbeitet geräuschlos und genügt $\frac{1}{2}$ HP zur Inbetriebsetzung; sie verarbeitet jedes, auch nicht granuliertes Material, ist einfach in Bedienung und Handhabung, arbeitet staubfrei, da kein beweglicher Füllschuh vorhanden ist und dosiert auch das voluminöseste Pulver haargenau. Doppelpresser übt einen sehr starken Druck aus durch beiderseitiges Entgegenwirken der Druckwalzen, erzeugt so hochelegante Tabletten, Kugeln und Pillen jeder Art und Größe von durchweg gleichmäßiger, intensiver Festigkeit. Da alle Teile frei und handlich liegen, läßt sich die Maschine leicht reinigen.

1. Apoth.-Ztg. 1904, 600, Abbild.

2. Ebenda 889, Abbild.

3. Ebenda 888, Abbild.

Maschine zum Bedrucken der Pillen. Zum Bedrucken der Pillen bringt die Firma Ang. Zensch in Wiesbaden eine Maschine in den Handel, die sehr leistungsfähig zu sein verspricht. Auf einer horizontalen Ebene sind 5 Messingrädchen befestigt, in deren Rand die aufzudruckenden Worte erhaben eingraviert sind. Diese Rädchen rotieren in fünf Rillen, durch welche die zu dragierenden Pillen rollen. Die von einer Farbwalze auf die Rädchen aufgetragene Farbe wird hierbei auf die Pillen übertragen, worauf letztere aus der Maschine fallen. Die Zufuhr der Pillen erfolgt selbsttätig durch die Bewegung von 2 Linealen, die sich abwechselnd heben und senken. Mehr als 5 Pillen können nicht zugeführt werden. Die Maschine arbeitet unbedingt sicher, und keine Pille verläßt sie unbedruckt. Da die Ausläufe der Pillen federn, kann man Pillen jeder Größe mit der Maschine bedrucken. Zum Betrieb der letzteren genügt ein Mädchen. Hunderttausende von Pillen können täglich mit einer Maschine bedruckt werden. Die Stempelrädchen sind auswechselbar, damit man beliebige Namen aufdrucken kann¹.

Neue Pulverkapseln, die sich leicht öffnen und füllen und ebenso leicht schließen lassen, ohne daß sie aufgeblasen werden müssen, hat Apotheker E. Strube² in Liegnitz, Engalapothek, sich schützen lassen. Dieselben sind mit eckigen oder runden Ein- und Ausschnitten versehen, welche veranlassen, daß beim Aufdruck des Pulverschiffchens an diese Ausschnitte die Kapsel sich ohne weiteres öffnet. Besondere, praktisch konstruierte Pulverschiffchen, die dem Genannten ebenfalls geschützt wurden, erleichtern das Öffnen der Kapseln noch.

Eine bequeme und billige Aufwickelvorrichtung für Binden der verschiedensten Art hat Joh. Jos. Paffrath³ in Mülheim a. Rh. sich gesetzlich schützen lassen. Dieselbe besteht im wesentlichen aus einem aus hinreichend steifem Draht gebogenen Bügel nebst Stiel, der als Handhabe dient, und einer leicht einsteckbaren und ausziehbaren Aufwickelachse, die an einem Ende unmittelbar die Handkurbel bildet und ebenfalls aus steifem Draht gebogen, geschmiedet oder gepreßt ist. Diese Achse ist zweckmäßig abgeflacht oder vierkantig im Querschnitt gestaltet, damit sie den Anfang der aufzuwickelnden Binde besser festhält und wird einfach in die je eine Öse von entsprechendem Durchmesser bildenden freien Enden der beiden Schenkel des Drahtbügels eingesteckt. Der Abstand zwischen den beiden parallelen Bügelschenkeln ist der Breite der Binden angepaßt. Am Stielende des Bügels ist nahe und parallel zu seinem Steg und zur Drehungsachse der Kurbel bezw. zur Aufwickelachse eine besondere Führung für die Binde während des Aufwickelns angeordnet, bestehend aus zwei dicht bei einander parallel angeordneten queren Drahtstäben. Um nun mittels der Vorrichtung eine Binde aufzuwickeln, schiebt man ihr eines Ende durch die letzterwähnte Drahtführung hindurch, zieht es vor bis an die in die Lagerösen eingesteckte Kurbelachse, legt es einmal herum und hält es fest, während man langsam die Kurbel zwei- bis dreimal umdreht, so daß nun das Ende durch die weiteren Windungen des Stoffes fest gegen die Achse geklemmt liegt, läßt dann letztere frei und windet mittels Drehens an der Kurbel so lange weiter auf, bis das letzte Ende des Streifens durch die Führung gegangen ist. Darauf zieht man die Kurbelachse aus ihren Lagerösen und damit zugleich aus der aufgewickelten Binde seitlich heraus, so daß letztere nun in aufgewickeltem Zustande zum Gebrauch fertig ist.

Einen Reibschalenhalter, den man mittels Schrauben an jedem Arbeitstisch befestigen kann und der zur Befestigung verschieden großer Reibschalen dient, hat W. Lister⁴ konstruiert. Derselbe besteht aus einem im Durchschnitte konisch verlaufenden Ring aus hartem Holz oder Metall, der von drei Flügelschrauben durchbohrt und von anderen drei Schrauben am Tische

1. Vierteljahrshr. f. prakt. Pharm. 1904, 175, Abbild. 2. Pharm. Ztg. 1904, 896, Abbild. 3. Ebenda 482, Abbild. 4. The Chem. and Drugg. 1904, 1253; d. Pharm. Ztg. 1904, 208.

festgehalten wird. Die Flügelschrauben tragen an ihrem inneren Teil bewegliche hantelförmige Fangarme, deren Enden mit Gummi überzogen sind und die sich beim Anziehen der Schrauben fest an den unteren Mörserrand anlegen. Die Reibschale gewinnt so einen sicheren Halt und der Arbeiter hat beide Hände frei.

Neue Salbenmühlen oder vielmehr eine zweckmäßige Verbesserung ihrer bisherigen Konstruktion brachte die Firma August Jemsch¹ in Wiesbaden.

Salbengefaß »Utile«; von Oskar Tietze². Die gebräuchlichen Salbengefäße haben den Nachteil, daß fortwährend Verluste an Salben durch Abstreichen der Spatel und Reinigung der Gefäßränder eintreten. Läßt man bei viel gebrauchten Salben die Gefäße offen stehen, so verstaubt die Salbe. Der Salbenbehälter »Utile« enthält eine Vorrichtung zum Abstreichen der Salbe von den Spateln und eine weitere Vorrichtung zum Aufbewahren der Spatel in dem Salbenbehälter. So tritt kein Verlust an Salbe ein, die Gefäße können stets staubdicht geschlossen gehalten werden, ein Beschmutzen der Ränder tritt nie ein und schließlich findet man den Spatel stets an dem Orte, wo er gebraucht wird. Dabei ist der Preis der neuen Gefäße nicht höher als der der alten.

Einfache Schüttelvorrichtung für chemische Laboratorien zur Aufnahme von Flaschen bis zu 5 l Inhalt, mit verstellbarer Vorrichtung zum Festklemmen der Schüttelflasche. Während bei den älteren Konstruktionen der sogenannte Schüttelwagen mit Rädern versehen auf eisernen Schienen lief, ist bei vorliegender Konstruktion die Lagerung desselben in federnden, hängenden Stahlbändern vorgesehen. Dadurch wird erreicht, daß das Schütteln mit dem Apparat vollkommen geräuschlos stattfindet. Der Apparat ist mit jedem beliebigen Motor zu betreiben, z. B. Wasserturbine, Heißluftmotor oder dergleichen. Fabrikant: Paul Altmann in Berlin NW.³

Ein *neuer Versuchsapparat* wurde von Ph. Schneider⁴ empfohlen. Folgende Vorrichtung hat sich bei Versuchungen als Ersatz für Muffelöfen, ferner zum Verjagen von Ammoniumsalzen sehr bewährt. In einem Bunsenschen Verbrennungsöfen sind die Seitenkacheln umgelegt in der Weise, daß die Zapfen nach der Innenseite des Ofens gerichtet sind. In den entstandenen Hohlraum ist eine Rinne eingelegt, welche aus einer Asbestplatte mit Drahtnetz einlage von der Länge des Ofens und etwa 20 cm Breite halbzylindrisch gebogen ist, so daß sie an den Zapfen der Seitenkacheln anliegt. Dadurch ist ein Spalt zwischen der Rinne und den Seitenkacheln hergestellt, durch welchen die Flammengase hindurchschlagen. Das Innere der Rinne hat einen Querdurchmesser von etwa 9 cm und kann kleinere Schalen, Tiegel u. s. w. bequem aufnehmen. Zum Zusammenhalten der Wärme innerhalb der Rinne dienen ferner Deckkacheln, wie sie beim Glaserschen Verbrennungsöfen gebraucht werden. Es läßt sich leicht bewerkstelligen, daß diese genau auf die Rinne passen. Als besonders zweckmäßig hat es sich erwiesen, die Längskanten der Rinne einige Zentimeter tief zu schlitzen, so daß die Deckkacheln sich genau in die entstehenden Spalten einsetzen lassen. Durch die Drahtnetz einlage behält der Asbest hierbei genügend Festigkeit. Auf diese Weise ist erreicht, daß die Flammengase nicht in das Innere der Rinne gelangen können. Ferner bedingt der Umstand, daß die Deckkacheln durchlocht sind, einen stets genügenden Luftzutritt. Die beiden offenen Enden der Rinne sind durch Asbestplatten verschlossen. Beim Gebrauch des Ofens zu Versuchungen wird zunächst bei offener Rinne die Substanz langsam erhitzt, bis sie verkohlt ist. Dann werden die Deckkacheln langsam aufgesetzt und die Hitze allmählich gesteigert. Es gelingt bei den meisten Substanzen leicht, so eine sehr vollständige Versuchung zu erzielen bei einer Temperatur, die eine am Tage

1. Pharm. Ztg. 1904, 785, Abbild. 2. Apoth.-Ztg. 1904, 646, Abbild.

3. Pharm. Ztg. 1904, 397, Abbild. 4. Chem.-Ztg. 1904, 781; d. Pharm. Ztg. 1904, 785, Abbild.

eben sichtbare dunkle Rotglut nicht übersteigt. Die Vorrichtung ist durch die Firma C. Gerhardt in Bonn zu beziehen.

Einen *Apparat zur Entnahme von Wasserproben für bakteriologische und chemische Zwecke* konstruierte Tenhold¹. Der Apparat wird von der Firma F. A. Eschmann in Bochum geliefert. Zu dem gleichen Zwecke wurde von A. Bujard² ein anderer Apparat empfohlen, welcher von der Firma Hormuth in Heidelberg geliefert wird.

Eine *Laboratoriumszentrifuge* konstruierte L. Hormuth³. Dieselbe unterscheidet sich von anderen Arten dadurch, daß der Deckel während des Zentrifugierens vollständig ruhig steht und sich nur die Zentrifugenkapsel um die Achse dreht. Sie wird mittels Schraubzwinge an Tischen u. s. w. angeschraubt, worauf man den nur auf die Achse aufgesteckten Deckel abnimmt; man zieht alsdann die in besondere Befestigungen eingesetzten Metallhülsen, welche die Größe haben, um mindestens eine Gerbersche Zentrifugenröhre einsetzen zu können, heraus, beschickt die Metallhülse mit dem zu untersuchenden Präparate, welches zum Schutze sich noch in einer besonderen Hülse, möglichst aus Glas, befindet, setzt den Deckel wieder auf und beginnt mit dem Zentrifugieren. Der Antrieb erfolgt einfach mit Riemen oder starker Schnur. Es können je nach Bedarf 2, 4, 8, 16, 24 und noch mehr Metallhülsen auf der Kapsel angebracht werden. Die Zentrifuge liefert Ludwig Hormuth in Heidelberg.

Zweiteilige Zentrifugierröhrchen stellt die Firma Lütgenau in Krefeld nach Angaben von Napp⁴ in Duisburg her. Es soll dem Übelstande abhelfen, daß man oft minimale Sedimente kaum aus dem Boden der langen Röhrchen auf den Objektkörper bringen kann. Das neue Röhrchen besteht aus einem ca. 11 cm langen, nach unten sich verjüngenden, offenen Zylinder und einer kleinen 1½ cm langen, unten rund zugeblasenen trichterförmigen Glashülse, in welchen der Zylinder durch präzisen Einschliff hineinpaßt. Sanfter Druck und drehende Bewegung genügen, um beide Teile zu fixieren. Nach dem Zentrifugieren muß die oberhalb der Bodenhülse stehende Flüssigkeit abgossen und die Hülse selbst durch Drehen gelöst werden. Die Möglichkeit des Abfliegens der Hülse bei im Mantel freihängenden Röhrchen soll nicht bestehen; es dürfte sich trotzdem empfehlen, die Röhrchen in geschlossene Mantelhülsen zu stellen.

Schüttelhülse zu Dr. Gerbers Acid-Butyrometer; von G. Ambühl⁵. Ein Mangel der Milchfettbestimmung mit dem Gerberschen Acid-Butyrometer besteht darin, daß das Schütteln der Instrumente einzeln geschehen muß, höchstens zu zweien, je eines in der Hand, wobei nicht nur erheblich Zeit aufgewendet werden muß, sondern auch die Hitze des Inhaltes oft unangenehm empfunden wird. Nun sind ja für größere Instrumenten-Serien längst Schüttelapparate konstruiert; aber für die übliche Anwendung zu vier Butyrometern besteht bis jetzt eine solche Erleichterung nicht. Diese bringt auf Veranlassung des Verf. die Dr. N. Gerbersche Molkerei in Zürich zum Vertrieb. Es ist eine Hülse, die einen Einsatz mit vier Fächern zur Aufnahme der Butyrometer enthält, die unten durch eine Spiralfeder und oben durch einen Deckel mit Filzeinlage und Bajonettverschluß festgehalten werden. Das kleine Gerät dient drei verschiedenen Zwecken: a) vier Butyrometer werden gleichzeitig geschüttelt; b) die Hitze des Inhaltes belästigt die Hand nicht; c) beim zufälligen Ausschlüpfen eines Stopfens bedingt die verspritzende Schwefelsäure keine Gefahr mehr für den Arbeiter.

1. Ztschr. f. Med. Beamte 1904, No. 6; Pharm. Ztg. 1904, 310.

2. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I. 221; d. Pharm. Ztg. 1904, 310, Abbild. 3. Pharm. Ztg. 1904, 135, Abbild. 4. Münch. Med. Wochenschr. 1903, No. 38. 5. Schw. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 1904, 148.

Zur Frage der neuen, gasförmigen Elemente und des Systems der Elemente; von G. Wendt¹.

Neue Gesichtspunkte zur Theorie der Kolloide; von E. Jordis².

Die Alkalität des Medizinglases; von W. van Rijn³. Verf. bemerkte, daß eine Lösung von 0,5 g Zinksulfat in 200 g destillierten Wassers sich nach wenigen Tagen trübte und an der Innenseite der Flasche sich ein weißer Ansatz gebildet hatte. Dieselbe Erscheinung wiederholte sich bei der gleichen Lösung in besonders sorgfältig gereinigter Flasche nach drei Tagen. Der weiße Absatz schien aus Zinkkarbonat zu bestehen, herrührend jedenfalls aus einem Sodagehalte des Glases. Dieselbe Flasche wurde gereinigt und mit destilliertem Wasser gefüllt, dem einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zugesetzt waren. In der anfangs klaren Flüssigkeit trat nach einigen Tagen eine rote Farbe auf, die allmählich intensiver wurde. Nach vierzehn Tagen wurde das Wasser mit $\frac{1}{100}$ Normal-Schwefelsäure titriert, wovon 5,4 ccm zur Sättigung nötig waren; dies würde, auf Natronhydrat berechnet, einem Gehalt von 21,6 mg Natronhydrat im Liter entsprechen. Da dem Apotheker durch ein derartiges Vorkommnis leicht große Unannehmlichkeiten entstehen können, dürfte Vorsicht beim Einkaufen von weißem Glase geboten sein.

Die Filtration schleimiger Niederschläge bietet in der Regel große Schwierigkeiten, da das Filtrat langsam und zumeist trüb abtropft. M. Dittrich⁴ empfiehlt vor dem Abfiltrieren derartiger Niederschläge, wie Eisenoxydul u. s. w., dem Niederschlage Filtrierpapierbrei zuzusetzen. Das Filtrieren und Auswaschen soll dadurch beschleunigt werden, wie auch das Veraschen besser von stattem gehen, weil durch die fein verteilte Papiermasse ein Zusammenbacken des Filterinhaltes beim Trocknen vermieden wird. Es bilden sich alsdann beim Veraschen keine harten Klümpchen, sondern es entsteht ein fein verteiltes Pulver, welches ohne Schwierigkeit durch geeignete Lösungsmittel in Lösung gebracht oder ausgezogen werden kann.

Über die Löslichkeit einiger wichtiger pharmazeutischer Präparate; von H. G. Greenish⁵. Verf. fand u. a. folgende Löslichkeitsverhältnisse:

(Tabelle siehe folgende Seite.)

Destillation in luftleeren Quarzgefäßen führte A. Schuller⁶ aus. Silber wurde bisher nur bei Temperaturen destilliert, die seinen Schmp. 1030° bedeutend überschritten. Mit Hilfe der Quarzgefäße konnte Verf. nachweisen, daß es schon in festem Zustande entschieden flüchtig ist. Kupfer läßt sich in Quarzgefäßen sublimieren. Dünne Schichten erscheinen in wechselnden Farben, dickere bilden, von außen betrachtet, Spiegel mit der charakteristi-

1. Apoth.-Ztg. 1904, 748.

2. Deutsche med. Wochenschr. 1904,

694.

3. Pharm. Weekbl. 1904, No. 44.

4. Ber. d. D. chem. Ges.

1904, 1840.

5. Pharm. Journ. 1903, No. 1748; d. Pharm. Ztg. 1904, 190.

6. Zeitschr. anorg. Chem. 1903, 37. 69.

Substanz	Lösungsmittel	löslich nach Greenish	nach D. A.-B. IV
Argentum nitric. . .	Wasser	1 in 0,58	1 in 0,6
Ferrum sulfuric. . .	"	1 " 1,5	1 " 1,8
Hydrarg. bichlor. . .	"	1 " 17,9	1 " 16
" " . . .	Alkohol (90 %)	1 " 3,64	1 " 8
" " . . .	Äther (B. Ph.)	1 " 4,85	1 in 12—14
Acetanilidum . . .	Wasser	1 " 210	1 in 280
" " . . .	Alkohol (90 %)	1 " 4,2	1 " 3,5
Acid. benzoicum . .	Wasser	1 " 420	1 " 370
" " . . .	Alkohol (90 %)	1 " 2,75	
Acid. carbolicum . .	Wasser	1 " 14	1 " 15
" " . . .	Glycerin	1 " 0,83	
" " . . .	Olivenöl	1 " 2	
Acidum gallicum . .	Wasser	1 " 105	
Acidum salicylicum .	"	1 " 500	1 " 500
" " . . .	Alkohol (90 %)	1 " 3,5	
Butylchloralhydrat .	Wasser	1 " 37	
Camphora . . .	Alkohol (90 %)	1 " 1,25	
" . . .	Chloroform	1 " 0,35	
" . . .	Olivenöl	1 " 8	
Chloralhydrat . . .	Wasser	1 " 0,25	leicht
" " . . .	Alkohol (90 %)	1 " 0,2	
Jodoformum . . .	"	1 " 95	
Menthol . . .	"	1 " 0,2	
Naphthol . . .	"	1 " 1,8	
Phenacetinum . . .	"	1 " 25	
Phenazonum : . . .	Wasser	1 " 1,2	
" " . . .	Alkohol (90 %)	1 " 1,3	1 in 16
Saccharinum . . .	Wasser	1 " 360	
" " . . .	Alkohol (90 %)	1 " 37,5	
Saccharum lactis . .	Wasser	1 " 6	1 " 7
Salicinum . . .	"	1 " 28,4	
" " . . .	Alkohol (90 %)	1 " 80	
Salol . . .	"	1 " 15	
Santoninum . . .	"	1 " 52	1 " 44
Sulfonal . . .	Wasser	1 " 450	1 " 500
" " . . .	Alkohol (90 %)	1 " 80	1 " 65
Tartarus stibiatus . .	Wasser	1 " 17,1	1 " 17
Thymol . . .	Alkohol (90 %)	1 " 0,325	

schen Farbe des reinen Kupfers. Gold zeigte sich in Quarzröhren im flüssigen Zustande schon bei seinem Schmelzpunkte oder mindestens sehr nahe daran flüchtig. Die Verflüchtigung geht nur sehr langsam von statten. Der Goldbeschlag war noch mit blauer Farbe durchsichtig, zeigte aber im reflektierten Licht unverkennbar die charakteristische Goldfarbe. Zinn destilliert in Quarzröhren, und zwar etwas leichter wie Gold.

F. Glaser¹ berichtete über die *Reduktion von Metalloxyden im Wasserstoffstrom*. Die Reduktion eines jeden Metalloxydes beginnt bei einer ziemlich bestimmten Temperatur, der Reduktionstemperatur. Bei verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalles wird erst die höchste, dann bei einer höheren Temperatur die

1. Zeitschr. anorg. Chem. 1903, 1.

nächst tiefere Stufe reduziert und so fort. So z. B. wird Bleisuperoxyd Pb_2O_3 reduziert bei 189° , Bleioxyd PbO bei 211° und Bleisuboxyd Pb_2O bei 235° ; bei Nickel sind die entsprechenden Temperaturen Ni_2O_3 188° , Ni_3O_4 198° , NiO 230° und Ni_2O 339° . Dies Verhalten läßt sich verwerten zur präparativen Darstellung der Metalle oder niedriger Oxyde aus höheren Oxydationsstufen. Ferner kann auf Grund der verschiedenen Reduktionstemperaturen eine analytische Bestimmung einzelner Metalloxyde neben einander ausgeführt werden. So Kupfer-Zink, Kupfer-Eisen, Kupfer-Nickel, Kupfer-Silber.

Allgemeine Normen über die Bestimmung des spezifischen Gewichtes hat O. Aschan¹ unlängst wieder einmal zur Diskussion gestellt. Als Normaltemperatur wurde dabei die Temperatur von $+20^\circ$ C. allgemein befürwortet, die offenbar sich auch besser eignet, als die vom D. A.-B. angenommene Temperatur von $+15^\circ$ C., da in den meisten Laboratorien Sommer und Winter hindurch eine höhere Temperatur herrscht. Als Einheit der Berechnung sollte die Masse von 1 ccm Wasser bei $+4^\circ$ C. benutzt werden. Weiter wurde die Bedeutung des Umstandes hervorgehoben, das spezifische Gewicht nicht nur bei einer einzigen Normaltemperatur zu bestimmen, sondern bei mehreren Wärmegraden, wodurch es möglich sein würde, die Temperaturexpansionskurve zu konstruieren und Vergleichen mit Substanzen anzustellen, deren spezifisches Gewicht zwar bestimmt ist, aber nicht bei der Temperatur 20° . Schließlich wurde noch bemerkt, daß die Anzahl der Dezimalen den Genauigkeitsgrad der Bestimmung zum Ausdruck bringen sollte, und es wurde betont, wie unberechtigt es sei, 4 oder sogar 5 Dezimalen anzugeben, ohne die nötige Rücksicht auf Temperaturschwankungen, Konstruktion des Pyknometers, Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit u. s. w. zu nehmen.

Eine mikroskopische Methode von Molekulargewichtsbestimmung; von G. Barger². Diese Methode zur Molekulargewichtsbestimmung rührt her von Errera und beruht auf der Vergleichung des Dampfdruckes von zwei Lösungen, die als Tropfen in ein Kapillarröhrchen gebracht werden. Das Röhrchen ist etwa 7 cm lang und etwa $1\frac{1}{2}$ mm weit. Die Tropfen (oder Säulchen) sind bikonkav und haben in der Mitte eine Dicke oder Länge von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{3}{4}$ mm, sind durch Lufträume von 2 bis 4 mm von einander geschieden und bestehen abwechselnd aus einer der beiden Lösungen. Die Lufträume sind mit Dampf gefüllt. Die durch den verschiedenen Dampfdruck bewirkte Veränderung in der Dicke der Tropfen wird konstatiert durch Messen mit einem Mikrometer kurze Zeit nach dem Füllen des Röhrchen, dann nach Verlauf von 5 Minuten bis zu 24 Stunden, je nach der Natur des Lösungsmittels. Das Kapillarröhrchen ist an beiden Enden zugeschmolzen und befindet sich, mit Kanada-

1. Chem.-Ztg. 1904, 1072.

2. Transact. of the Chem. Soc. 1904, Vol. 86, 281.

balsam auf ein Objektivglas geklebt, unter Wasser. Auf dem Diaphragma des Okulars befindet sich eine Mikrometerplatte von Zeiß mit fünfzigteiliger Skala. Mit diesem System ist die Vergrößerung 66 mal linear und jeder Mikrometerabstand gleich 17 Mikromillimeter. Man mißt den kürzesten Abstand zwischen den zwei Menisken bis zum zehnten Skalenstrich. Betreffs des Weiteren und Genaueren muß auf das Original verwiesen werden. Von den zwei Lösungen enthält die eine den Körper von unbekanntem Molekulargewicht in bekannter Konzentration, die andere ist eine Normallösung im selben Lösungsmittel eines Körpers mit bekanntem Molekulargewicht. Durch Anwendung verschiedener Normallösungen findet man zwei Grenzen für das unbekannte Molekulargewicht. In der Originalarbeit wurden etwa hundert Bestimmungen in einem Dutzend verschiedener Lösungsmittel mitgeteilt. Der Fehler belief sich auf 5–10 % des Molekulargewichtes.

Durch die Anwendung von Bimstein bei Aschebestimmungen erzielte Duyk¹ in vielen Fällen gute Erfolge, besonders bei organischen Substanzen, die sonst schwer und sehr langsam verkohlen. Man mischt dieselben mit etwa der gleichen Menge fein gepulverten Bimsteins und erhitzt bei mäßiger Flamme. Man erhält dann sehr bald eine Asche, die sich, wenn sie analysiert werden soll, durch die üblichen Lösungsmittel leicht extrahieren läßt. Dabei bleibt der Bimstein zurück und beeinträchtigt die Analyse nicht im Geringsten.

Die historische Entwicklung der organischen Elementaranalyse und eine neue Modifikation derselben; von R. Freiherr v. Walther².

Jod-Tannin-Reaktion als empfindlicher Nachweis von Hydroxylonen; von W. Vaubel³. Schon O. Nasse⁴ beobachtete, daß wässrige wie alkoholische Tanninlösungen in Gegenwart von neutralen und sauren Salzen schön purpurrot gefärbt werden. Verf. wies nun darauf hin, daß saure Salze, d. h. solche Substanzen, welche tatsächlich auf Lackmus sauer reagieren, die Rotfärbung mit Jod und Tannin nicht geben, wohl aber solche saure Salze wie Na_2HPO_4 , NaHCO_3 u. s. w., welche rotes Lackmuspapier bläuen oder doch sonst schwach alkalischen Charakter zeigen. Die Rotfärbung tritt demnach bei Zusatz oder Vorhandensein von Säuren nicht auf. Zur Feststellung der Form, in welcher das Jod während der Dauer der Rotfärbung vorhanden ist, wurde die Spektralanalyse benutzt. Verf. teilte die verschieden gefärbten Jodlösungen hiernach in zwei Klassen, und zwar in solche, welche mehr das Spektrum der Joddämpfe zeigen (rot und blau) und solche, die ein verändertes Spektrum ergeben, bedingt durch Anlagerung des Jodes an die Moleküle des Lösungsmittels und, dadurch hervorgerufen, Veränderungen der Jodatome im Molekül.

1. Journ. de Pharm. 1904, Mai; d. Pharm. Ztg. 1904, 471.

2. Pharm. Centralh. 1904, 489, 509.

3. Ztschr. f. angew. Chem.

1903, 1078.

4. Dies. Bericht 1884, 680.

Die spektralanalytische Untersuchung der Jodtanninreaktion ergab nun, daß die Rotfärbung dem Vorhandensein von roten und blauen Streifen entspricht, welche beim allmählichen Übergang der Färbung in Gelbbraun verschwinden, während Grün erscheint. Das Auftreten der Rotfärbung der Jodtanninreaktion kann also nach dem Verf. als Lösung des Jodes als Molekül im ungebundenen Zustande betrachtet werden, während bei dem Übergang in Gelbbraun eine Anlagerung an die mitgelösten Körper stattfindet. Wie Verf. mitteilte, hat sich nun gezeigt, »daß die Rotfärbung nur dann vorübergehend auftritt, wenn Hydroxylionen vorhanden sind, und daß die Intensität mit der Anzahl der Hydroxylionen wächst. Fernerhin tritt die Reaktion bei einer ganzen Reihe von sogen. Neutralsalzen in ganz schwacher Weise und rascher vorübergehend auf, so daß wir daraus den Schluß ziehen dürfen, daß die Jodtanninreaktion eine der empfindlichsten, wenn nicht vorerst die empfindlichste und am raschesten ausführbare Methode zum Nachweise von Hydroxylionen ist.« Nach den Beobachtungen des Verf. tritt eine Rotfärbung nicht auf bei: KJ , KSCN , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaHSO_4 , CuSO_4 , FeCl_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, HgCl_2 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, ZnSO_4 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Ferrocyankalium. Dagegen tritt eine Rotfärbung ein bei: Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2HPO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, KCN , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{K}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$, BaCO_3 in erheblicherem Maße, ferner bei NaCl , NaNO_3 , NaNO_2 , KCl , KBr , KBrO_3 , KClO_3 , KNO_3 , $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$, NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2$, CaCl_2 , BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, außerdem bei allen sonstigen alkalisch reagierenden Hydroxylverbindungen. Durch diese Erscheinung bei den sogen. Neutralsalzen wird unzweideutig bewiesen, daß man auch bei diesen eine, wenn auch schwache hydrolytische Dissoziation annehmen muß.

Eine für die OH-Gruppe charakteristische Farb-Reaktion gab Bacovescio¹ an, die sowohl für Alkohole wie Phenole gilt. Die Reagensflüssigkeit besteht in einer frisch bereiteten 15%igen Lösung von Molybdänsäure in konzentrierter Schwefelsäure. Die Lösung muß unter Umschütteln im Wasserbade bei ungefähr 84° C vorgenommen werden. Zur Ausführung der Reaktion selbst gibt man 1 ccm der wässrigen Lösung des Alkohols oder des Phenols in ein Reagensglas und überschichtet damit vorsichtig eine gleiche Menge des Reagens. An der Berührungsfläche bildet sich sofort eine schöne, blauviolette Färbung, die am besten in der wässrigen Lösung, weniger gut bei den unverdünnten Alkoholen und Phenolen eintritt. Bei den höheren Alkoholen, z. B. Propyl-, Amylalkohol und Menthol, und bei den mehrwertigen Alkoholen, z. B. Glykol und Glycerin, und bei komplizierten zusammengesetzten Körpern, wie Weinsäure, Zitronensäure, Morphin u. a. braucht die Reaktion einige Zeit bis zu ihrem Eintreten.

Bestimmung von Acetylgruppen; von A. G. Perkin². 0,5 g

1. Bulet. Asoc. Farm. des Românie 1908, 197; d. Pharm. Centralh. 1904, 574. 2. Chem.-Ztg. 1904, 667.

der Substanz in 30 ccm Alkohol werden mit 2 ccm Schwefelsäure der Destillation unterworfen, wobei von Zeit zu Zeit etwas frischer Alkohol zugesetzt wird. Das Destillat wird in $\frac{1}{4}$ N-Kalilauge aufgefangen, dann zur Verseifung des vorhandenen Essigäthers gekocht, worauf man mit Schwefelsäure titriert. Die Operation soll in etwa einer Stunde beendet sein und hinreichend genaue Resultate geben.

Zur Theorie der Indikatoren und ihre Bedeutung für die Untersuchung von physiologischen Lösungen mit Hilfe einiger volumetrischer Methoden hat G. H. A. Clowes¹ eine Arbeit geliefert. Nach einer einleitenden Besprechung über den Wert physiologischer Blutserum-, Harn- u. s. w. Untersuchungen und im besonderen über den Wert volumetrischer Methoden für diesen Zweck wird eine Einteilung der Indikatoren gegeben in solche, welche 1. besonders gegen Alkalien empfindlich sind, wie Benzopurpurin, Congorot und Lackmoïdfarbstoff, 2. gegen Alkalien und Säuren gleich empfindlich sind, wie Alizarin, Hämatoxylin u. s. w. und 3. die gegen Säuren besonders empfindlich sind, wie Phenolphthaleïn und Poiriers Blau. Darauf wird das Verhalten der verschiedenen Indikatoren gegen Mineralsäuren und organische Säure besprochen. Bei Anwendung von Alizarin läßt sich die erste Säuregruppe der Phosphorsäure titrieren, bei Anwendung von Phenolphthaleïn die zweite und bei Anwendung bei Phenolphthaleïn in Gegenwart von Baryumchlorid und überschüssigem Alkali in kochender Lösung läßt sich durch Zurücktitrieren auch die dritte Säuregruppe der Phosphorsäure titrieren. Phenolphthaleïn gibt mit den meisten Säuren scharfe Umschläge, ist aber nicht anwendbar bei Gegenwart von Ammoniak. In diesem Fall wird Poiriers Blau empfohlen, welches allerdings nicht so scharfe Umschläge liefert. Zur Unterscheidung von organischen Säuren und Mineralsäuren wird Phlorogluzinvanillin (bei Abwesenheit von Phosphorsäure) und Tropäolin 00 empfohlen, während Dimethylamidoazobenzol für diesen Zweck verworfen wird. Kohlensäure, studiert an Natriumkarbonatlösung, zeigt ein eigenartiges Verhalten. Poiriers Blau reagiert auf beide Basizitäten der Kohlensäure, d. h. es gibt mit Natriumkarbonat keinen Umschlag, Phenolphthaleïn reagiert auf eine Basizität der hypothetischen Kohlensäure H_2CO_3 , gibt also einen Umschlag, wenn nur das eine Na des Natriumkarbonats durch Mineralsäuren abgesättigt ist, während Hämatoxylin, Methylorange und Phlorogluzinvanillin durch Gegenwart von Kohlensäure gar nicht beeinflusst werden und ihr Umschlag bei der völligen Sättigung beider Na des Natriumkarbonats mit Mineralsäure eintritt. Das Verhalten der organischen Säuren gegen die Indikatoren, von denen nur Alizarin, Hämatoxylin, Benzopurpurin und einige andere in Betracht kommen, ist nicht ganz gleichmäßig, da hier meist kein scharfer Umschlag, sondern nur meist ein allmählicher Übergang auftritt. Das Ver-

1. Amer. Journ. of Pharm. Vol. 76, 1904, 458; d. Pharm. Centralh. 1904, 978.

halten der Indikatoren gegen Basen ist folgendes: Für die starken Basen können alle Indikatoren angewandt werden. Für Ammoniak wird Hämatoxylin und Congorot und noch mehr Phlorogluzin-vanillin und Tropäolin empfohlen. Sodann sind Versuchsreihen aufgeführt, Amidosäuren, Asparagin, Glykokoll, Leucin u. s. w. zu titrieren. Es wurden genau $\frac{1}{10}$ Normallösungen von diesen Körpern angefertigt und ihr Verhalten gegen Indikatoren verglichen mit dem Verhalten der Ammoniaksalze der Ameisen-, Essig- und Milchsäure sowie dem Verhalten von Acetamid, Formamid u. s. w. gegen dieselben Indikatoren. Die Resultate sind in einer Tabelle niedergelegt. Interessant ist hierbei das Resultat, daß ein scharfer Unterschied besteht zwischen Ammoniak, der NH_2 -Gruppe, die mit einem Kohlenwasserstoffrest, und der NH_2 -Gruppe, die direkt mit der CO-Gruppe verbunden ist. Verf. betont die Wichtigkeit, welche die erhaltenen Resultat für eine Titration des Magen-inhalts u. s. w. haben. Weiter wird das Verhalten von Hühner-eiweiß, Pepton u. s. w. gegen Indikatoren geprüft und gefunden, daß je nach der Anwendung des einen oder des anderen Indikator-farbstoffes sehr verschiedene Endpunkte bei der Titration mit $\frac{1}{10}$ -Normalsäure (bei Eiweiß) bezw. Lauge (bei Pepton) erhalten werden. Genauere Angaben sind im Original nachzulesen.

Über gemischte Indikatoren; von M. Scholtz¹. Es ist eine bekannte Erfahrung, daß bei der Titration einer Säure oder Base nicht jeder beliebige Indikator Anwendung finden kann. Die Verhältnisse, die hierbei in Betracht kommen, sind zuerst von Oswald vom Standpunkte der Ionentheorie aus betrachtet worden, die eine einfache und erschöpfende Erklärung für alle Erscheinungen gibt, die hierbei zu beobachten und zu berücksichtigen sind. Hiernach muß ein Indikator, um in der Alkalimetrie oder Acidimetrie Verwendung finden zu können, drei Bindungen erfüllen: er muß selbst entweder eine Säure oder Base sein, er darf nur eine schwache Säure oder Base sein, und er muß im Zustande der elektrolytischen Dissoziation anders gefärbt sein, wie in nicht dissoziiertem Zustande, d. h. das Indikatorion muß eine andere Farbe haben, wie die nicht ionisierte Verbindung. Der Farbumschlag zeigt daher den Punkt an, in welchem der vorher nicht dissoziierte Indikator in Ionen gespalten wird, oder umgekehrt den Punkt, in welchem die Ionen verschwinden und der Indikator in den nicht dissoziierten Zustand übergeht. Ganz allgemein lassen sich die Indikatoren auf folgende Weise gegeneinander abstufen: Befinden sich zwei Indikatoren saurer Natur nebeneinander in einer alkalischen Lösung, so daß diese eine Mischfarbe aus der Farbe der Ionen der beiden Indikatoren zeigt, so wird bei der Neutralisation mit Salzsäure zunächst die Ionisation der schwächeren Indikatorsäure zurückgedrängt werden, d. h. der, als Säure betrachtet, schwächere Indikator wird zuerst Farbumschlag zeigen, und erst bei weiterem Zusatz von Salzsäure wird auch die stärkere Indi-

1. Ber. d. D. pharm. Ges. 1904, 848.

katorsäure ihre Farbe wechseln. Umgekehrt wird beim Zusatz von Alkali zu einer salzsauren Lösung, die mehrere Indikatoren enthält, die stärkere Säure zuerst Farbumschlag zeigen. Vergleicht man die verschiedenen Indikatoren auf diese Weise miteinander, so gelingt es, sie nach ihrer Stärke als Säuren in eine Reihe zu ordnen. Beginnt man mit der stärksten Säure, so lautet die Reihe: 1. Alizarinsulfonsäure, Jodeosin, 2. p-Nitrophenol, 3. Luteol, 4. Hämatoxylin, Rosolsäure, 5. Lackmus, 6. Kurkuma, 7. Phenolphthalein. Einer Anzahl anderer Indikatoren läßt sich nach den bisherigen Versuchen noch keine bestimmte Stellung innerhalb dieser Reihe anweisen, sondern sie verlangen einen etwas größeren Spielraum. So steht Alizarin zwischen Nitrophenol und Lackmus, Fluorescein zwischen Jodeosin und Lackmus, Tropäolin 000 zwischen Luteol und Lackmus, Cochenille steht über Lackmus, Gallein über Nitrophenol, Lackmoid über Kurkuma, Phenacetolin über Lackmus, Brasilin unter Luteol, α -Naphtholbenzein unter Lackmus. Dasselbe Verfahren läßt sich natürlich auch anwenden, um basische Indikatoren gegeneinander abzustufen, und zwar wird hier die schwächere Base beim Neutralisieren der salzsauren Lösung zuerst ihre Farbe wechseln, da ihre elektrolytische Dissoziation durch die Hydroxylionen der Kalilauge zuerst zurückgedrängt wird. Das Methylorange, das Äthylorange und das Tropäolin 00, denen sämtlich als Muttersubstanz das Amidoazobenzol zugrunde liegt, und die alle wie das Dimethylamidoazobenzol als basische Indikatoren wirken, lassen sich wegen der gleichen Farbe ihrer Lösungen weder gegen dieses noch untereinander nach dem beschriebenen Verfahren abstufen, wohl aber lassen sie sich mit dem Cyanin vergleichen. Sie reagieren mit Kalilauge sämtlich schneller als Cyanin, d. h. letzteres ist die stärkere Base. Kongorot ist eine stärkere Base als Tropäolin. In Lösungen, die neben einem sauren Indikator einen basischen enthalten, verhalten sich die oben genannten basischen Indikatoren gegenüber den sauren sämtlich wie stärkere Säuren, d. h. in allen Fällen, in denen die Zwischenfarbe einen einwandfreien Schluß gestattet, reagieren beim Neutralisieren der salzsauren Lösungen zuerst die basischen Indikatoren.

Erfahrungen über Urtitersubstanzen und Normalflüssigkeiten; von M. Lefeldt¹.

Über einige maßanalytische Prüfungen des Arzneibuches; von Weinland². An Stelle der maßanalytischen Methode zur Bestimmung des Eisengehaltes im Ferrum pulveratum empfiehlt Verf. das Eisen gewichtsanalytisch als Eisenoxyd zu bestimmen. Ebenso ist die gewichtsanalytische Bestimmung des Eisengehaltes im Ferrum reductum der vom Arzneibuch vorgeschriebenen maßanalytischen vorzuziehen. Zur Bestimmung des Eisens bei Gegenwart organischer Substanzen löst man die Substanz in Wasser, fügt Schwefelammon und Chlorammon hinzu, läßt einen Tag stehen,

1. Pharm. Ztg. 1904, 146. 2. Vortrag, gehalten auf d. Naturforschervers. zu Breslau 1904; Apoth.-Ztg. 1904, 753.

filtriert das Schwefeleisen ab, wäscht es mit Wasser, welches etwas Chlorammon enthält, löst in verdünnter Salzsäure, wäscht das Filter aus, vertreibt den Schwefelwasserstoff durch Erwärmen, oxydiert und fällt mit Ammoniak aus und bringt das Eisen als Eisenoxyd zur Wägung. Auch die Bestimmung des Eisengehaltes in entwässertem Ferrosulfat führt man am besten gewichtsanalytisch aus. Für die Bestimmung des Jodgehaltes im Jod verlangt Verf. die Forderung für das Arzneibuch, daß 0,2 g Jod nicht weniger als 15,6 und nicht mehr als 15,75 ccm $\frac{1}{10}$ N-Thiosulfatlösung verbrauchen. Anstatt 0,2 g verwende man zweckmäßig 0,4 oder 0,5 g Jod zur Titration. Lithiumkarbonat prüft man zweckmäßig qualitativ auf Verunreinigungen, da die maßanalytische Bestimmung verhältnismäßig starke Verunreinigungen nicht gut erkennen läßt. Für Natrium carbonicum gilt dasselbe. Zweckmäßig verwendet man bei der Titration von Natriumkarbonat und Kaliumkarbonat 5 g Substanz zur Titration.

Beiträge zur chemisch-technischen Analyse; von G. Lunge¹. Verf. gab seine Erfahrungen bekannt über 1. *Apparate für Maßanalysen*, 2. *Indikatoren*, 3. *Ursubstanzen für Alkalimetrie und Acidimetrie*, 4. *Jodometrie*, 5. *Ursubstanzen für Titerstellung von Kaliumpermanganatlösung*. I. *Apparate für Maßanalyse*. Bei der Titration von kohlensauren Alkalien unter Zusatz von Lakmus oder Phenolphthaleïn als Indikator darf nach Verf. das notwendige Kochen nicht in Glasgefäßen vorgenommen werden, sondern nur in Berliner Porzellan-, Silber- oder Platingefäßen. Zum Einfetten der Hähne der Büretten darf man bei Jodlösung und Kaliumpermanganatlösung ruhig Vaseline verwenden, jedoch dürfen bei beiden Lösungen keine Quetschhähne benutzt werden. Die Einwirkung von Kaliumpermanganatlösung auf Kautschuk ist jedoch sehr gering und man kann Quetschhahnbüretten in solchen Fällen wohl anwenden, wo die Lösung regelmäßig gebraucht wird, die Berührung also nie lange dauert. Verf. spricht sich für die Anwendung des wahren Liters und seiner Unterabteilungen aus. Für die Ablesung der Büretten wende man die von Goeckel² empfohlene Meniskusblende an, da durch diese eine sehr scharfe Ablesung möglich ist, wodurch man die teureren Büretten nach Schellbach oder solche mit herumgehenden Teilstreichen vollständig entbehren kann. II. *Indikatoren*. Infolge der störenden Wirkung vorhandener Kohlensäure (selbst der Kohlensäuregehalt des Wassers wirkt störend) empfiehlt Verf. die Verwendung von Phenolphthaleïn als Indikator sehr einzuschränken und nur für das Arbeiten mit schwächeren Säuren zu gebrauchen. Bei stärkeren Säuren verwende man Methylorange. Die Anwendung von p- und o-Nitrophenol hält Verf. nicht für zweckmäßig. Ferrisalicylat, welches man in der Weise darstellt, daß man Natriumsalicylat in Wasser löst, Eisenchloridlösung hinzufügt, die Hälfte der Lösung durch sehr wenig Schwefelsäure rot, die andere Hälfte

1. Ztschr. f. angew. Chem. 1904, 195.

2. Dies. Bericht 1908, 142.

der Lösung durch Natron eben gelb färbt, und beide wieder mischt, gibt nach Verf. bei einiger Übung ganz gute Resultate, hat aber gegenüber Methylorange keine Vorzüge. *III. Ursubstanzen für Alkalimetrie und Acidimetrie.* Von den vielen für diesen Zweck vorgeschlagenen Substanzen scheinen sich in neuerer Zeit namentlich zwei einer größeren Verbreitung zu erfreuen, die allerdings vor der Soda den Vorzug haben, daß sie gleichzeitig auch für andere Zwecke dienen können, nämlich die eine — Kaliumbijdodät — für die Jodometrie, die andere — Kaliumtetroxalat — für die Titerstellung des Chamäleons. Verf. hat diese Körper und das von Sörensen¹ empfohlene Natriumoxalat auf ihre Verwendbarkeit und Zuverlässigkeit geprüft. A. Kaliumbijdodät ist, wie die Versuche zeigten, als alkalimetrische Ursubstanz mit Methylorange nicht zu gebrauchen, da es einen etwas zu geringen Wirkungswert zeigt. Mit Phenolphthalein erhält man den richtigen Wirkungswert, falls man ein besonders gereinigtes Salz anwendet; man muß aber dabei die Natronlauge im Kochen titrieren, ohne sehr gut übereinstimmende Ergebnisse zu erhalten. Mit Barytlösung könnte man ja auch bei Phenolphthalein kalt titrieren, aber diese wird die Natronlauge in der Acidimetrie nicht verdrängen. Das Kaliumbijdodät hat um so weniger Berechtigung, als Ursubstanz die Soda zu ersetzen, als man eben nicht, wie es nach Meineke viele Chemiker annehmen, das aus renommierten Handlungen bezogene Salz als »analytisch rein« annehmen darf, sondern es selbst weiter reinigen und dann erst noch durch Vergleichung mit einer anderweitig, d. h. praktisch auf Soda eingestellten Säure und Lauge auf wirkliche Reinheit untersuchen muß, was doch für eine »Ursubstanz« widersinnig ist. — B. Kaliumtetroxalat. Weder das nach Jul. Wagners, noch das nach Kühlings Vorschrift dargestellte Kaliumtetroxalat erfüllt die Eigenschaften einer zuverlässigen Ursubstanz für Alkalimetrie, daß sie nämlich bei Befolgung der veröffentlichten Vorschriften überall die gleichen Resultate ergeben müsse. — C. Natriumoxalat. Das nach Sörensens Vorschrift von Kahlbaum hergestellte Natriumoxalat ist eine Ursubstanz von zuverlässigem Werte, welche bei einiger Übung und bei sorgfältiger Einhaltung der vom Verf. für die Umwandlung in Natriumkarbonat gegebenen Vorschrift richtige Ergebnisse liefert. Jedoch empfiehlt es sich unbedingt, die von Sörensen angewendete Titration mit Phenolphthalein und Rücktitration mit Natronlauge durch Anwendung von Methylorange ohne Rücktitration zu ersetzen. Auch so ist es aber weit umständlicher und keineswegs genauer als die Titerstellung mit Soda. — D. Soda. Von allen Ursubstanzen bleibt die Soda nicht nur die billigste, sondern auch diejenige, welche man sich selbst mit größter Leichtigkeit vollkommen rein darstellen kann, und die man in wenigen Minuten auf Reinheit prüfen kann. Eine Soda von rein weißer Farbe, die sich in Wasser vollständig klar auflöst, und

1. Dies. Bericht 1903, 223.

die in Mengen von 1–2 g gar keine Reaktion auf Sulfat und Chlorid, oder doch nur eine augenscheinlich unwägbare Spur einer Opaleszenz mit Silbernitrat gibt, ist ohne weiteres als Ursubstanz von der Formel Na_2CO_3 brauchbar, wenn wir dafür sorgen, daß kein Wasser und kein Überschuß von Kohlensäure darin vorkommen, während andererseits die hierzu notwendige Erhitzung nicht soweit zu treiben ist, daß Na_2O entsteht. Man geht absolut sicher, wenn man die Soda bei $270\text{--}300^\circ$ im Sand- und Luftbade erhitzt. Man stellt am einfachsten den halbgefüllten Platintiegel in ein Sandbad, das ihn außen soweit umgibt, wie die Substanz im Inneren reicht, daneben oder darin wird das Thermometer angebracht. Man erhitzt anfangs schnell auf 270° , dann langsam eine halbe Stunde nicht über 300° . Es kommt gar nicht auf ein paar Grade mehr oder weniger an. Wenn man 20 Minuten erhitzt, nachdem einmal eine Temperatur von 270° erreicht ist, so ist bei Mengen von 5–6 g, wie Versuche gezeigt haben, Gewichtskonstanz eingetreten. Während des Erhitzens wird die Substanz öfters mit einem Platinspatel oder abgeflachten Glasstabe umgerührt.

IV. Jodometrie. A. Stärkelösung. Als wasserlösliche Stärke kann auch Verf. die »wasserlösliche Ozonstärke« von Karl Conrad in Kyritz empfehlen. Man muß sie allerdings beim Auflösen einige Zeit kochen; sie bleibt dann aber beim Stehen in lose bedeckter Flasche drei bis vier Wochen vollkommen haltbar. — B. Vergleichung von Thiosulfatlösung und Arsenlösung gegenüber Jodlösung. Es sollte festgestellt werden, ob sich diese beiden Lösungen gegenüber der Jodlösung gleich verhalten, also nach Belieben zum Zurücktitrieren von Jod gebraucht werden können, falls es nicht darauf ankommt, ob die Flüssigkeit neutral oder alkalisch reagiert. Bei den Versuchen wurden identische Koeffizienten für die Jodlösung gefunden, wenn man die andere Flüssigkeit in die Jodlösung laufen ließ, gleichviel, ob diese Thiosulfat oder Natriumarsenit war. Bei der umgekehrten Anordnung wurde der Koeffizient 0,08–0,22 geringer gefunden. Die Ursache kann nur darin liegen, daß schon eine merkliche Menge Jod zur Hervorbringung der ersten Färbung verbraucht wird, während im umgekehrten Fall wohl schon ein Teil des letzten Tropfens von Thiosulfat oder Arsenik überschüssig war. — C. Kaliumbijdodat als Ursubstanz für Jodometrie. Verf. kann dieses Verfahren nicht besonders empfehlen, da der zu erreichende Vorteil in bezug auf Schnelligkeit und Bequemlichkeit gegenüber der Einstellung mit reinem Jod kein sehr großer ist. — D. Titerstellung der Jodlösung durch Natriumsulfit. Auch dieses Verfahren kann mit der direkten Einstellung einer Thiosulfatlösung durch abgewogenes reines Jod an Genauigkeit nicht wetteifern.

V. Ursubstanzen für Titerstellung von Kaliumpermanganatlösung. Eine auf unanfechtbarer Grundlage beruhende Titerstellung des Chamäleons wird nicht durch elektrolytisches Eisen, wohl aber, und dazu in allgemein zugänglicher Weise, durch Ausgehen von Soda über Salzsäure, Natron (oder Baryt) und Oxalsäure erreicht.

Der Mechanismus der Guajakreaktion; von Neumann-Wender¹. Der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse über den Mechanismus der Guajakreaktion läßt sich nach Verf. in folgende Sätze zusammenfassen: 1. Die Guajakreaktion kommt dadurch zu stande, daß ein Bestandteil des Harzes, die Guajakonsäure, durch aktiven Sauerstoff in eine blau gefärbte Verbindung (Guajakonsäureozonid Hadelich) übergeführt wird. 2. Die Aktivierung des Sauerstoffs erfolgt durch die Spaltung eines Peroxydes, dieses kann Wasserstoffsuperoxyd oder ein anderes organisches Peroxyd sein. 3. Das organische Peroxyd entsteht entweder durch Autooxydation eines Harzbestandteiles selbst oder es bildet sich durch Sauerstoffaufnahme eines Enzyms (Peroxydase), resp. Enzymbestandteiles (Oxygenese). Die Spaltung des Peroxydes erfolgt unter Mitwirkung eines katalytischen Enzyms (Katalase).

B. Spezieller Teil.

a. Metalloide und deren anorganische Verbindungen.

Wasserstoff und Sauerstoff.

Über Sauerstoffpräparate und Sauerstofftherapie; von G. Wendt², sowie von M. Frenkel³.

Beiträge zur Kenntnis des Ozons lieferte L. Gräfenberg⁴. Das Ozon unterscheidet sich vom gewöhnlichen molekularen Sauerstoff durch einen größeren Energiegehalt, der nach Berthelot 29 600 Cal. beträgt. Diese Zufuhr von Energie geschieht nach physikalischen oder chemischen Methoden. Zur ersten Klasse der Ozonbildung gehören: 1. Die dunkle elektrische Entladung, 2. die Wärme (1300—1400°), 3. die Becquerelstrahlen, 4. die Phosphoreszenz des Phosphors, deren ozonisierende Wirkung wahrscheinlich auch physikalischer Natur ist. Zu den chemischen Methoden gehören die Ozonbildung durch: 1. die Elektrolyse einiger Säuren und ihrer Salze, 2. eine Reihe von Oxydationsmitteln, welche aus Säuren ozonisierten Sauerstoff entwickeln (Fluor, Silbersuperoxyd, Bleisuperoxyd, Wasserstoffsuperoxyd und seine Salze, Überschwefelsäure und ihre Salze, Überkohlenensäure und ihre Salze). Für die praktische Darstellung kommt aus der ersten Klasse nur die Bildungsweise durch dunkle elektrische Entladungen in Betracht. Auf diesem Wege erhält man unter günstigen Bedingungen ein Ozon bis zu 14 %. Von den chemischen Methoden findet ausschließlich die Elektrolyse der Schwefelsäure praktische Verwertung. Eine Schwefelsäure von 20° Bé. liefert ein Ozon-Sauerstoffgemisch mit bis zu 9 % Ozon.

1. Österr. Chem.-Ztg. 1904, 533.

2. Apoth.-Ztg. 1904, 482.

3. Ebenda 581.

4. Ztschr. anorg. Chem. 1903, 855.

Über die Wirkungsweise des Ozons bei der Oxydation; von C. Harries¹.

Einwirkung von Ozon auf Wasserstoff. Die Versuche von G. Pickel² ergaben, daß Ozon mit Wasserstoff schon unterhalb 100° reagiert, und daß also die Vereinigung des aktiven Sauerstoffes mit Wasserstoff schneller erfolgt, als die Umlagerung in gewöhnlichen Sauerstoff. Die Reaktion verläuft quantitativ vermutlich nach der Gleichung: $H_2 + O_3 = H_2O + O_2$, jedoch muß der Beweis hierfür noch erbracht werden.

Zur Herstellung von absolut ammoniakfreiem Wasser, namentlich zur Verwendung bei Wasseranalysen, soll man nach Weems, Gray und Myers³ destilliertes Wasser mit etwas Natriumperoxyd versetzen und eine halbe Stunde lang kochen, oder man soll mit Natriumperoxyd versetztes Wasser aus einer kupfernen Retorte destillieren und die zuerst übergehenden Anteile verwerfen.

Darstellung von hochkonzentriertem, chemisch reinem Wasserstoffsuperoxyd. Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß man das aus Natriumsuperoxyd und Schwefelsäure erhaltene Rohwasserstoffsuperoxyd ohne vorherige Entfernung des gelösten schwefelsauren Natriums direkt destilliert. Beispielsweise wird etwa 20 % Schwefelsäure unter Umrühren nach und nach mit Natriumsuperoxyd in kleinen Portionen versetzt, während man für Abkühlung durch fließendes Wasser sorgt. Dabei scheidet sich das schwefelsaure Natrium in kleinen Krystallen ab. Gleichzeitig steigt der Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd. Wenn die bestimmte Menge des Natriumsuperoxyds eingetragen ist, trennt man das ausgeschiedene Sulfat durch Filtration von der Lösung. Es beträgt je nach Temperatur und Konzentration, bei der man gearbeitet hat, die Hälfte bis zwei Drittel der gesamten berechneten Menge. Infolge der hierdurch erzielten Volumenverminderung der Masse kann an der Größe der Destillationsgefäße bedeutend gespart werden. Die filtrierte Lösung wird hierauf destilliert. Dabei scheidet sich bei zunehmender Konzentration wieder schwefelsaures Natrium ab. Dieses ist aber unschädlich und zersetzt das Wasserstoffsuperoxyd nicht, so daß man die gesamte Flüssigkeit über dem sich abscheidenden Salze abdestillieren kann. D. R.-P. 152173. E. Merck, Darmstadt.

Prüfung von Wasserstoffperoxyd; von P. Sisley⁴. Zum Nachweis von Oxalsäure in käuflichem Wasserstoffperoxyd hat der Verf. früher empfohlen, eine Probe nach dem Neutralisieren durch Ammoniak mit Essigsäure und Calciumchlorid zu versetzen. Neuerdings kommen nun Präparate auf den Markt, welche Fluoride enthalten, und in diesem Falle würde der durch Calciumchlorid hervorgerufene Niederschlag aus Calciumfluorid bestehen. Man muß daher in diesem Niederschlage feststellen, wovon er herrührt.

1. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 87. 889. 2. Ztschr. anorg. Chem. 1904, 38. 807. 3. Journ. State Med. 1904, 630. 4. Rev. gén. Mat. Col. 1904, 164.

Auf die Bestimmung der Oxalsäure in dem Niederschlage hat der Fluorgehalt keinen Einfluß, wenn man den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure auszieht und die Lösung mit Kaliumpermanganat titriert.

Zur quantitativen Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds empfiehlt Planès¹ die bekannte Zersetzung desselben nach der Formel: $2\text{KJ} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{J}$ in folgender Weise heranzuziehen: Will man nur annähernde Werte haben, so verdünnt man das zu prüfende Wasserstoffsuperoxyd mit 9 T. Wasser (also 1:10) und versetzt 5 ccm dieser Verdünnung mit 3 ccm 10 %iger Jodkaliumlösung und 1 ccm 8 %iger Schwefelsäure. In ein gleich großes und weites Reagensglas gibt man $\frac{1}{10}$ N-Jodlösung, deren Farbe derjenigen der Flüssigkeit im ersten Reagensglas gleich sein wird, wenn das untersuchte Wasserstoffsuperoxyd 10 % H_2O_2 enthält. Durch Verdünnen der einen oder der anderen Flüssigkeit, bis Farbgleichheit erzielt ist, kann dann die Menge des vorhanden gewesenen H_2O_2 annähernd geschätzt werden.

Strahlungen von Wasserstoffsuperoxyd hat L. Graetz² beobachtet. Befestigt man ein Metallstück auf der unbelegten Seite einer photographischen Platte und bringt über der photographischen Platte eine Küvette mit Wasserstoffsuperoxyd in der Weise an, daß man durch eine dazwischen liegende Metallplatte eine Dampfwirkung von der Lösung auf die photographische Platte völlig ausschließt, so beachtet man dennoch auf der Platte nach einiger Zeit eine deutliche Abbildung des unter ihr angebrachten Metallstückes. Verf. nimmt an, daß hier eine neue Strahlungsart vorliegt, von der man bisher nur feststellen konnte, daß sie imstande ist, viele Stoffe zu durchdringen. Aber obwohl man seit Jahren diese Strahlung kennt, ist man über ihre Natur noch völlig im unklaren.

Chlor, Brom, Jod, Fluor.

Darstellung von Chlor aus Salzsäure und Luft bezw. Sauerstoff. Ein Salzsäureluftgemisch bezw. Salzsäuresauerstoffgemisch beliebiger Zusammensetzung wird über eine auf eine Temperatur von 300—600° erhitzte Kontaktmasse, bestehend aus Oxyden oder Salzen, insbesondere den Chloriden der seltenen Erden (des Thoriums, Cers, Lanthans, Praseodyms, Neodyms, Yttriums u. s. w.) für sich allein oder in beliebigen Mischungsverhältnissen geleitet. Hierbei wird zweckmäßig ein besonders geeignetes Kontaktmaterial, erhalten durch Überführung des bei der Fabrikation der Thoriumsalze abfallenden Oxalat- oder eines anderen Gemisches der seltenen Erden in die Chloride, angewendet. Auch kann man den nach Abscheidung des größten Teils des Cers aus dem Oxalat oder anderem Gemische der bei der Fabrikation der Thoriumsalze abfallenden seltenen Erden verbleibenden Rückstand, bestehend aus den übrigen

1. Journ. de Pharm. et Chim. 1904, XX, No. 12; d. Pharm. Ztg. 1904, 1114. 2. Chem.-Ztg. 1904, 943.

seltene Erden, wie Lanthan, Neodym, Praseodym u. s. w. neben wenig Cer nach erfolgter Umwandlung in die Chloride als Kontaktmaterial verwenden. (D. R.-P. No. 150226 von Dr. Hugo Ditz und B. M. Margosches in Brünn.)

Ein neues Verfahren zur Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Verbindungen empfehlen Baubigny und Chavanne¹. Die Substanz wird wie bei der Bestimmung des Jods mit Schwefelsäure, Chromsäure und Silbernitrat verbrannt und die beiden Halogene in einer alkalischen Natriumsulfitlösung aufgefangen. Verff. benutzten hierzu einen geeigneten Apparat, der aus einem langhalsigen Kolben mit Glasverschluß besteht. Durch den Verschluß führt ein bis nahe zum Boden des Kolbens reichendes Rohr, das dazu dient, gegen Schluß der Verbrennung Luft durch die Vorrichtung zu leiten, um die Halogene in eine dem Liebig'schen Kalipparat ähnliche Absorptionsvorrichtung quantitativ überzuführen. Letztere ist ebenfalls mit dem Verschluß verschmolzen, so daß die einzelnen Teile ein einheitliches Ganzes bilden, das keinerlei Gummi-Verbindung besitzt. Nach Beendigung des Aufschlusses (derselbe wird zuletzt unterstützt durch Erhitzen in einem Paraffinbad auf 135–140°) bringt man die Absorptionsflüssigkeit in einen passenden Kolben und bestimmt nach dem Versetzen mit Salpetersäure das Chlor oder Brom gewichtsanalytisch oder volumetrisch.

Ein Schnellverfahren zur quantitativen Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Verbindungen mittels Natriumsuperoxyd empfiehlt H. Pringsheim². Substanzen mit 75 und mehr % Kohlenstoff + Wasserstoff bedürfen der 18fachen, solche von 50–75 % C + H der 16fachen Menge Natriumsuperoxyd. Substanzen mit 25–50 % C + H mischt man mit dem halben, solche mit weniger C + H mit dem gleichen Gewicht einer Substanz, die viel C + H enthält, wie Zucker, Naphthalin u. s. w., und verwendet dann wieder die 16- bzw. 18fache Menge Natriumsuperoxyd. — Zur Bestimmung verfährt man in der folgenden Weise: Die abgewogene Substanz, etwa 0,2 g, wird mit der nach den obigen Angaben berechneten Menge Natriumsuperoxyd in einem Stahltiegel von einer bestimmten Form gemengt. Der Tiegel wird in eine Porzellanschale gestellt, die so viel kaltes Wasser enthält, daß er bis zur Marke bedeckt ist. Dann wird die Masse durch Einführen eines glühenden Eisendrahtes durch das im Deckel befindliche Loch entzündet. Darauf wird der Tiegel nebst Deckel in das Wasser gelegt, die Schale schnell mit einem Uhrglas bedeckt und so lange erwärmt, bis das Verbrennungsprodukt bis auf einige Kohlenteilchen in Lösung gegangen ist, was sich dadurch zu erkennen gibt, daß keine Sauerstoffblasen mehr aufsteigen. Dann wird der Tiegel entfernt, gewaschen und die filtrierte Lösung in einen Überschuß von schwefliger Säure gegossen, welche die alkalische Flüssigkeit neutralisiert und die in Freiheit gesetzten Halogensäuren und Persäuren, welche durch zu starke Oxydation entstanden sind, zu Ha-

1. Compt. rend. 138, 85.

2. Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 4244.

logenwasserstoffsäuren reduziert. Darauf wird Salpetersäure zugegeben und die jetzt etwa 500 ccm betragende Flüssigkeitsmenge mit Silbernitrat gefällt. Die Salpetersäure hält das schweflige Silber in Lösung. Nach dem Stehen auf dem Wasserbade wird der zusammengeballte Niederschlag abfiltriert, gewaschen und in der gewöhnlichen Weise gewogen. Die vom Verf. analysierten Verbindungen, welche die verschiedenartigsten Gruppen enthalten und der aliphatischen wie aromatischen Reihe angehören, gaben gute Resultate.

Qualitativer Nachweis von Chlor und Brom; von Domenico Ganassini¹. Zum Nachweis von gasförmigem Chlor wendet Verf. folgende Lösung an: Man mischt 2 ccm Anilinöl mit 8 ccm Salzsäure und 40 ccm Wasser. Diese Mischung hält sich in gut geschlossenen Flaschen lange Zeit. Mit diesem Reagens befeuchtet man einen Streifen Fließpapier. Freies Chlor, auch in minimalen Spuren, färbt das Papier violett; diese Farbe geht an der Luft schnell in Blau über. Brom gibt diese Reaktion nicht, erzeugt aber mit dem Reagens einen weißen Niederschlag, der aus ganz kleinen Nadeln von Tribromanilin besteht. Sind Chlor und Brom gleichzeitig vorhanden, so tritt erstere Reaktion nicht ein. Man erhitzt dann die Flüssigkeit mit etwas Kaliumpermanganat und Essigsäure, um das Brom auszutreiben. Fügt man der noch warmen Flüssigkeit 1—2 Tropfen Schwefelsäure hinzu, so wird das Chlor in Freiheit gesetzt, das man dann mit Hilfe des Papierstreifens leicht nachweisen kann. Jod, salpetrige Säure, schweflige Säure, Kohlenoxyd und andere Gase geben mit dem Papier keine Reaktion. Eine weitere sehr empfindliche und praktisch verwertbare Reaktion auf freies Chlor ist folgende (Abwesenheit von Brom vorausgesetzt): Mit einer gesättigten Lösung von Bromkalium tränkt man Streifen Fließpapier, die man trocknet und in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Zum Gebrauch tränkt man einen so hergerichteten Streifen mit einer 0,04 %igen Lösung von Fluoresceïn in alkoholischen Ammoniak und trocknet bei schwacher Wärme. Bei Gegenwart von freiem Chlor färbt sich das Papier rosa, da Brom frei wird, das mit Fluoresceïn Eosin (Tetrabromfluoresceïn) bildet. Freies Brom, auch in Spuren, weist man mit Fließpapierstreifen nach, die mit einer Lösung von Fluoresceïn in 40 %iger Essigsäure getränkt sind. Auch hier bildet sich Eosin, welches das Papier rosa färbt. Zu bemerken ist, daß das Fluoresceïnpapier sich nicht hält, sondern jedesmal frisch bereitet werden muß. Verf. schlägt noch folgende Methode vor, um kleine Mengen Brom nachzuweisen: In eine Porzellanschale gibt man 1—2 Tropfen der zu untersuchenden wässrigen Lösung, die von dem eventuell vorhandenen Jod befreit worden ist, fügt eine Spur der alkoholisch-ammoniakalischen Fluoresceïn-lösung hinzu und verdampft bei gelinder Wärme bis zur Trockne. Auf den noch warmen gelblichen Rückstand läßt man einen Tropfen einer essigsauren Mennigelösung (0,5 Mennige gelöst in 100 ccm

1. Bollet. Chimico Farmaceut., März 1904.

Eisessig) fallen. Ist Brom als Halogensalz vorhanden, so wird dasselbe sofort in Freiheit gesetzt und die rosa Farbe von Eosin erscheint.

Bestimmung von Chloriden, Bromiden und Jodiden nebeneinander; von S. Benedict und J. F. Snell¹. Um Chlor, Brom und Jod nebeneinander zu bestimmen, stellten Verff. zuerst die Gesamtmenge der Halogene fest, ermittelten dann das vorhandene Jod und Chlor im einzelnen und berechneten das Brom aus der Differenz. Die Gesamtmenge an Halogenen wird nach einer der üblichen Methoden gewichts- oder maßanalytisch bestimmt. Zur Ermittlung des Jodgehaltes löst man eine etwa 0,5 g Jod entsprechende Menge der Substanz in 50 ccm Wasser und setzt neutrales Kaliumjodat in etwa der doppelten Menge von demjenigen Quantum hinzu, welches zur Umsetzung der vorhandenen Bromide und Jodide erforderlich sein würde. Man säuert dann mit 4–5 ccm 30 %iger Essigsäure an und schüttelt auf Zusatz von 30–40 ccm Schwefelkohlenstoff solange um, bis alles Jod durch letzteren gelöst ist. Nun trennt man die wässrige Schicht von dem Schwefelkohlenstoff, schüttelt diesen noch mit Wasser aus und stellt die vereinigten wässrigen Flüssigkeiten zur Bestimmung des Chlors beiseite. Die Schwefelkohlenstoff-Jodlösung übergießt man in einem Becherglase mit 20–25 ccm 75 %igen Alkohols und titriert mit Natriumthiosulfat. Ein Zusatz von Stärke ist hierbei nicht erforderlich. Zur Bestimmung des Chlors versetzt man die oben erhaltene wässrige Flüssigkeit mit Salpetersäure und erhitzt dann, bis alles Brom entfernt ist. Der Überschuß an Kaliumjodat wird durch Zusatz von etwas Kaliumjodid entfernt, die Lösung wird dann weiter erhitzt, bis sie wieder farblos ist — wenn erforderlich, muß noch mehr Salpetersäure zugesetzt werden — dann wird mit Natriumkarbonat neutralisiert, das Chlor kann nun leicht durch Titration mit Silbernitrat bestimmt werden.

Die Zersetzlichkeit der reinen Salzsäure durch Licht, eine Tatsache, die jedem bekannt ist, der viel mit reinen Säuren zu tun gehabt hat, wurde durch E. Murmann² von neuem einwandfrei nachgewiesen. Schon nach eintägigem Stehen in hellem Tageslicht (nicht direkte Sonne) zeigte eine reine, konzentrierte Säure nach dem Verdünnen schwache Blaufärbung mit Jodkaliumstärkekleister, nach 2 Monaten war die Reaktion bereits ziemlich stark, während dieselbe im Dunklen aufbewahrte Säure in der gleichen Zeit keine Zersetzung erkennen ließ. Es folgt hieraus, daß es angezeigt erscheint, starke Salzsäure nicht nur vorsichtig aufzubewahren, wie das D. A.-B. vorschreibt, sondern auch vor Licht geschützt.

Chlorwasserstoff und schweflige Säure als Urtitersubstanzen. An Stelle der gebräuchlichen Urtitersubstanzen empfiehlt F. Raschig³ für die Alkalimetrie Chlorwasserstoff und für die Jodometrie Schwefel-

1. Journ. Americ. Chem. Soc. 1903, 138.
1904, No. 12; d. Pharm. Ztg. 1904, 567.
1904, 577.

2. Österr. Chem.-Ztg.
3. Ztschr. f. angew. Chem.

dioxyd. Zur Darstellung der reinen Chlorwasserstofflösung füllt man in einen 100 ccm-Maßkolben etwa 90 ccm Wasser, stellt ein kapillares Gaseinleitungsrohr ein, welches bis auf den Boden reicht und sich über dem Kolbenhals außen abwärts biegt, und wägt nun genau auf der analytischen Wage. Dann setzt man den Kolben auf die eine Schale einer guten Tariervage, welche Zentigramme anzeigt, verbindet das kapillare Rohr mittels eines sehr feinen Gummischlauches mit der Waschflasche eines Kippischen Apparates, in welchem Chlorwasserstoff entwickelt wird, und stellt das Gleichgewicht genau her. Der Schlauch muß oben frei hängen. Nun beschwert man die andere Schale mit 3,65 g oder besser noch mit 3,7 g und leitet darauf so lange Chlorwasserstoff ein, bis die Wage wieder ausschlägt. Hat man die Vorsicht gebraucht, vorher die Luft aus der Waschflasche zu verdrängen, so verläuft die Absorption so glatt, daß sich am Grunde des Kolbens eine warme Schicht von konzentrierter Salzsäure bildet, während darüber reines kaltes Wasser schwimmt, keine einzige Gasblase entweicht und jedes Verspritzen und auch Verdunsten von Wasser ganz ausgeschlossen ist. Bei Anwendung eines genügend feinen und biegsamen Schlauches läßt sich so der Chlorwasserstoff auf 1 cg genau tarieren. Zur endgültigen Gewichtsbestimmung entfernt man den Schlauch, läßt den Kolben abkühlen und bringt ihn erneut auf die analytische Wage, natürlich wieder mit dem kapillaren Rohr. Aus dem gefundenen Gewicht berechnet man das Volumen, auf welches zu verdünnen ist, um Normalsalzsäure von absoluter Genauigkeit zu erhalten. Zur Darstellung der schwefligen Säure entnimmt man Schwefeldioxyd einer Bombe flüssiger schwefliger Säure und verfährt im übrigen genau wie oben beschrieben. Allerdings kann man hier keine $\frac{1}{1}$ -Normallösungen herstellen, weil diese so stark abdunsten, daß sie schon beim Abpipettieren merklich an Gehalt verlieren. Aber eine $\frac{1}{100}$ -Normallösung, die also im Liter 1,6 g oder in 200 ccm 0,32 g Schwefeldioxyd enthält, läßt sich gut herstellen; diese ändert ihre Zusammensetzung nicht, wenn man sie aus dem Meßkolben durch eine Pipette entnimmt und innerhalb einer halben Stunde verarbeitet. Gießt man aber nur ein einziges Mal um, so kann man sicher sein, daß sie schon durch Abdunsten um 2 % schwächer geworden ist.

Chlorwasserstoff als Urtitersubstanz hat vor Raschig bereits W. A. Roth¹ in Vorschlag gebracht. Roth stellte einen großen Vorrat der Säure her und analysierte die Lösung durch gewichtsanalytische Bestimmung des Chlorgehaltes, was im Goochtiiegel schnell und genau auszuführen ist. Das Chlorsilber filtriert man zweckmäßig nach dem Klären auf dem Wasserbade eiskalt ab und wäscht mit gut gekühltem Wasser nach, da Chlorsilber in Wasser merklich löslich ist und seine Löslichkeit mit der Temperatur rasch ansteigt.

Nachweis und Bestimmung der unterchlorigen Säure von E.

1. Ztschr. f. angew. Chem. 1904, 716.

Klimenko¹. Wirkt unterchlorige Säure auf eine Lösung von Jodkalium, so wird auf 1 Mol. unterchlorige Säure 1 Atom Jod in Freiheit gesetzt. Wird zu der jodhaltigen Flüssigkeit nach der Entfärbung mit Natriumthiosulfat verdünnte Salzsäure hinzugefügt, so scheidet sich ein zweites Atom Jod aus: $6\text{HClO} + 7\text{KJ} = 6\text{J} + \text{KJO}_3 + 6\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{KJO}_3 + 5\text{KJ} + 6\text{HCl} = 6\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{J}$. Es kann diese Reaktion sowohl zum Nachweise, als auch zur quantitativen Bestimmung der unterchlorigen Säure benutzt werden. Die Konzentration der zu verwendenden Jodkaliumlösung muß sich zwischen 4 und 8 % bewegen.

Darstellung von Bromwasserstoffsäure; von R. L. Taylor². Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkalibromide erhält man bekanntlich neben Bromwasserstoff freies Brom. Reiner Bromwasserstoff läßt sich gewinnen, wenn man die Schwefelsäure durch konzentrierte Phosphorsäure ersetzt. Auf wenig kostspielige Weise kann man Bromwasserstoffsäure darstellen, indem man das Alkalibromid mit etwas amorphem Phosphor versetzt, dann sehr wenig Wasser, endlich konzentrierte Schwefelsäure hinzufügt und erhitzt, sobald die gebildete Bromwasserstoffsäure kein freies Brom mehr enthält. Der Prozeß verläuft dann in derselben Weise wie bei der Darstellung von Chlorwasserstoff aus Chlornatrium und Schwefelsäure. Die gewonnene Bromwasserstoffsäure ist allerdings nicht ganz rein, sie enthält geringe Mengen Schwefeldioxyd.

Zur Bestimmung von Bromiden bei Gegenwart von Chloriden schlugen Imbert und Dumolard³ vor, eine gewisse Menge des Gemisches von Alkalibromiden und -chloriden mit Silbernitrat zu behandeln, wodurch ein Gemenge von Silberbromid und -chlorid entsteht. Die gleiche Substanzmenge wird eine halbe Stunde mit Ammoniumpersulfat gekocht, wodurch der größte Teil des Broms als solches entweicht, während ein kleiner in Bromsäure übergeht. Dann fällt man mit Silbernitrat, wobei ausschließlich Silberchlorid entsteht, da Bromsäure nicht von Silbernitrat gefällt wird. Zieht man die Chlorsilbermenge von dem Gewichte des Gemisches von Chlor- und Bromsilber ab, so erhält man die Bromsilbermenge. Verf. haben sich davon überzeugt, daß das Ammoniumpersulfat aus Chloriden kein Chlor entwickelt und sie auch nicht in Chlorate überführt. Den kleinen Fehler, der dadurch entsteht, daß eine erhitzte Ammoniumpersulfatlösung mit Silbernitrat eine schwache Silberperoxydfällung gibt, vermeidet man, indem man nach dem Erhitzen der Chlorid-Bromidmischung mit Ammoniumpersulfat ein wenig Salpetersäure zusetzt, die das noch nicht zersetzte Ammoniumpersulfat zerstört.

Eine neue Methode für die Bereitung von reinem Jod; von Launcelot W. Andrews⁴. Die Verunreinigungen von Jod sind Feuchtigkeit, Jodwasserstoff, Brom, Chlor und Cyanjod. Die Re-

1. Ztschr. analyt. Chem. 1903, 42, 718.

2. Journ. of the Soc. of

Chem. Industry 1904, 17.

3. Pharm. Centralh. 1904, 383.

4. Amer.

Chem. Journ. 1903, 428; d. Pharm. Ztg. 1904, 81.

aktion zwischen geschmolzenem Kaliumdichromat und Jodkalium, welche nach der Gleichung $5 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6 \text{KJ} = 8 \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6 \text{J}$ verläuft, gibt ein einfaches Verfahren zur Gewinnung von reinem Jod. Jodkalium 1 Teil und Kaliumdichromat 1,4 Teile, jedes Salz vorher für sich zur vollständigen Entfernung der Feuchtigkeit geschmolzen, werden nach dem Pulvern innig gemengt und in einer weiten, einseitig geschlossenen Glasröhre zur Wegnahme etwa während des Zerreibens aufgenommener Feuchtigkeit im trocknen Luftstrom auf etwa 200° erhitzt. Oberhalb der Mischung wird trockne Glaswolle aufgesetzt und die Glasröhre innen mit Baumwolle und Glasstab sorgfältig gereinigt. Das offene Ende der Röhre wird dicht mit einer kurzen Glasröhre verbunden, der Apparat etwas zur Horizontalen geneigt und sodann das gemischte Pulver allmählich mit einer kleinen Flamme erhitzt. Das in den oberen Teil der Röhre sublimierte Jod kann nach dem Erkalten leicht gesammelt werden. — Nach einer Anmerkung des Verf. hat neuerdings L. L. de Konink¹ eine fast identische Methode veröffentlicht.

Zur Reinigung und Bestimmung des Jodes hat Groß² folgende Methoden geprüft: 1. die Methode von Stas; 2. Waschen des Jodes mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure bzw. über Calciumnitrat oder Calciumchlorid; 3. Mischen des Jodes mit Kaliumjodid und Trocknen über Schwefelsäure. Danach wurde jede Probe dreimal sublimiert. Bei der Stasschen Methode zeigte es sich, daß die vorgeschriebene Menge von 1 T. Kaliumjodid in 1 T. Wasser zur Lösung von 4 T. Jod nicht genügt, sondern daß nach einigem Stehen unter häufigem Schütteln ein beträchtlicher Teil des Jodes ungelöst bleibt. Zur vollständigen Lösung gebrauchte Verf. eine Lösung von 2 Teilen Kaliumjodid in 2 Teilen Wasser. Die Methode von Stas liefert das reinste Jod. Schwefelsäure ist das beste Trockenmittel. Das Jod wurde nicht verunreinigt durch Trocknen über Calciumchlorid. Das Jod konnte, sobald es rein war, dadurch bestimmt werden, daß es in Zinkjodid übergeführt und mit Silbernitrat titriert wurde, wobei Kaliumchromat als Indikator diente.

Die Einwirkung von altem Filtrierpapier auf jodatfreies Kaliumjodid; von E. Mallinckrodt jr. und W. N. Stull³. Die Verf. bestätigen experimentell die schon von anderen Autoren festgestellte Tatsache, daß Filtrierpapier aus der Laboratoriumsluft saure Dämpfe in solcher Menge aufnimmt, daß seine Verwendung bei genauen Titrationen, z. B. die Härtebestimmung des Wassers, ungeeignet wird. Außerdem wird nachgewiesen, daß Filtrierpapier auch nitrose Dämpfe in solcher Menge absorbiert, daß jodatfreie Kaliumjodidlösungen bei der Filtration oxydiert werden. Obgleich nur sehr kleine Mengen freien Jods bei den Versuchen der Verf.

1. Bull. de l'Acad. Roy. Belg. 17, 15.

2. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 266.

3. Journ. Am. Chem. Soc. 1904, 1029; d. Chem. Centralbl. 1904, II, 1066.

gebildet wurden, so waren sie doch leicht durch die gelbliche Färbung nachweisbar, die die Lösung beim Ansäuern annimmt.

Reduktion von Alkalijodaten und -chloraten mit Hydrazinsulfat. M. Schlöter¹ fand, daß Jodate wie Chlorate durch Hydrazinsulfat quantitativ reduziert werden. Bei den Jodaten ist die Reaktion fast eine momentane, bei den Chloraten erfordert sie ein mehrstündiges Kochen. Sie verläuft nach der Gleichung: $5\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{HJO}_3 = 5\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{J}$. Das ausgeschiedene Jod kann durch Natriumthiosulfat titriert werden.

Über Metalltitrationen mittels Jodsäure; von E. Rupp². Nach dieser Methode wird das Metallsalz durch eine bekannte und im Überschuß vorhandene Menge Kaliumjodat gefällt und in einem aliquoten Teil des Filtrates die übrig gebliebene Jodatmenge titrimetrisch bestimmt im Sinne der Reaktion: $\text{HJO}_3 + 5\text{HJ} = 6\text{J} + 3\text{H}_2\text{O}$; $2\text{J} + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{NaJ} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$. Aus der Differenz der für den blinden Versuch und bei der Bestimmung gefundenen Menge Thiosulfatlösung läßt sich die vorhandene Menge Metall leicht berechnen. Um den Jodsäuregehalt zu bestimmen, werden 5 ccm der Jodatlösung in einen mit Glasstopfen verschließbaren 50 ccm-Kolben gegeben, 1–2 g Jodkalium und 10 ccm verdünnte Schwefelsäure zugefügt und nach 10 Minuten langem Stehen mit $\frac{1}{10}$ N-Natriumthiosulfatlösung das ausgeschiedene Jod titriert. *Bestimmung von Baryum.* 10 ccm der Baryumsalzlösung werden mit 25–30 ccm Jodatlösung mit oder ohne Zusatz von verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure nach dem Auffüllen auf 100 ccm längere Zeit stehen gelassen, dann 50 ccm des Filtrates nach Zusatz von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure und etwa 1,5 g Jodkalium mit $\frac{1}{10}$ N-Natriumthiosulfatlösung titriert. 1 ccm $\frac{1}{10}$ N-Natriumthiosulfatlösung = 0,00114 g Ba. *Bestimmung von Blei.* 5 ccm einer schwach salpetersauren Bleinitratlösung werden mit 1 g Natriumacetat und 20 ccm Jodatlösung gemischt, auf 100 ccm aufgefüllt und nach einer halben Stunde 50 ccm des Filtrates mit $\frac{1}{10}$ N-Thiosulfatlösung titriert. 1 ccm $\frac{1}{10}$ N-Thiosulfatlösung = 0,00172 g Pb. *Bestimmung von Mercurisalzen.* Man fällt in mäßig salpetersaurer oder schwefelsaurer Lösung, füllt auf 50 ccm auf und titriert nach einer Stunde in 25 ccm Filtrat den Jodatüberschuß zurück. 1 ccm $\frac{1}{10}$ N-Thiosulfatlösung = 0,001669 g Hg, und 0,00180 g HgO. *Bestimmung von Mercurosalzen.* 5 ccm der schwach salpetersauren Lösung werden mit oder ohne Zusatz von Salpetersäure mit Jodatlösung gefällt und in einem aliquoten Filtratteil der Jodatüberschuß zurücktitriert. 1 ccm $\frac{1}{10}$ N-Thiosulfatlösung = 0,003335 g Hg. *Bestimmung von Silber.* 10 ccm Silberlösung werden mit 20 ccm Jodatlösung gemischt, auf 100 ccm aufgefüllt und nach 5 Minuten in 50 ccm des Filtrates der Jodatüberschuß zurücktitriert. 1 ccm $\frac{1}{10}$ N-Thiosulfatlösung = 0,001798 g Ag. *Bestimmung von Wismut.* Dieselbe ist unausführbar, da es nicht

1. Ztschr. f. anorg. Chem. 1904, 184.

2. Arch. d. Pharm. 1908, 485.

möglich ist, einen Wismutjodatniederschlag von konstanter Zusammensetzung zu erhalten.

Bezüglich der quantitativen Bestimmung des Fluors in den Fluoriden unterzog K. Daniel¹ das Verfahren von Wöhler-Fresenius einer kritischen Prüfung und gelangte zur Aufstellung eines Verfahrens unter Benutzung von neu konstruierten Apparaten, wonach eine Fluorbestimmung sich ohne größere Schwierigkeiten ausführen läßt. Hinsichtlich der Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Qualitativer Nachweis des Fluors und der Kieselsäure; von K. Daniel². Fluor: Die zu prüfende Substanz wird mit ungefähr dem dreifachen Volumen feinen Quarzpulvers gemischt, in ein Reagierglas gegeben und mit so viel konzentrierter Schwefelsäure gemischt, daß ein dünner Brei entsteht. Das Glas wird mit einem Korkstöpsel verschlossen, durch welchen lose ein Glasstab geht, der am unteren Ende breit gedrückt und mit Asphaltlack überzogen ist. Hier wird ein Tröpfchen Wasser angebracht, der Glasstab bis auf etwa das $1\frac{1}{2}$ -fache des Zylinderdurchmessers dem Gemisch genähert und letzteres nun gelinde über einem kleinen Flämmchen erwärmt. Die Gegenwart von Fluor zeigt sich fast momentan durch das Auftreten eines den Wassertropfen umziehenden weißen Saumes von Kieselsäurehydrat. Kieselsäure: Die Probe wird mit der dreifachen Menge Kaliumnatriumkarbonat gut gemischt und dann durch Glühen aufgeschlossen. Die Schmelze wird mit wenig Wasser aufgeweicht, mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und im Platintiegel fast vollständig abgeraucht, so daß die Kieselsäure dick gallertartig zurückbleibt. Nach dem Erkalten fügt man die dreifache Menge Flußspat und etwas Magnesit, sowie soviel konzentrierte Schwefelsäure hinzu, daß ein dünner Brei entsteht, mischt mit Hilfe eines Platindrahtes und schließt mit dem Deckel, der auf der Innenseite zum Teile mit Asphaltlack überzogen ist und darauf ein Wassertröpfchen angebracht hat. Man erhitzt gelinde auf einer Asbestplatte und lüftet in kurzen Zwischenräumen den Deckel, um das Eintreten der Reaktion nicht zu übersehen. Diese äußert sich im Auftreten eines weißen Saumes von Kieselsäurehydrat; bei Anwesenheit reichlicher Mengen von Kieselsäure gelatiniert der ganze Tropfen.

Die Titration der Flußsäure und der Kieselflußsäure; von J. Katz³. Den Gehalt der käuflichen Flußsäure an Flußsäure und Kieselflußsäure kann man nach folgender vom Verf. ausgearbeiteten Vorschrift auf titrimetrischem Wege bestimmen: Die Säure wird, damit man nicht mit allzugroßen Mengen Titrierflüssigkeit hantieren muß, so weit mit Wasser verdünnt, daß man eine etwa 3–6 %ige Säure erhält, was sich in der Regel durch Verdünnen auf das zehnfache Gewicht erreichen lassen wird. Hiervon wägt man auf einer feinen Trierwage 10 g in eine Platinschale,

1. Ztschr. f. anorg. Chem. 1904, 38, 257.

2. Ebenda 38, 299.

3. Chem.-Ztg. 1904, 387.

setzt 3 Tropfen Phenolphthalein zu und titriert bei Siedehitze mit $\frac{1}{2}$ N-Kali-, oder besser $\frac{1}{2}$ N-Natronlauge. Die verbrauchten Kubikzentimeter werden durch Multiplikation mit 0,004 auf Gesamtflußsäure berechnet. Hierauf wird eine zweite Probe von 10 g der Säure in ein paraffiniertes Becherglas gewogen, 100 ccm 60 %igen Alkohol und 3 Tropfen Phenolphthalein hinzugesetzt und mit $\frac{1}{2}$ N-Kalilauge titriert. Man zieht die bei der zweiten Titration verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{2}$ N-Lauge von den bei der ersten Titration verbrauchten ab und berechnet hieraus die vorhandene Kieselflußsäure. Hierbei hat man das Verhältnis der Differenz zu der zuerst verbrauchten $\frac{1}{2}$ N-Lauge zu beachten. Beträgt die Differenz weniger als 5 % der zuerst verbrauchten Lauge, so multipliziert man mit 0,0576, beträgt sie 5—10 %, so multipliziert man mit 0,0580—0,0595, beträgt sie 10—20 %, so multipliziert man mit 0,0617. Nachdem man so die in 10 g der verdünnten Säure enthaltene Kieselflußsäure berechnet hat, findet man aus ihr durch Multiplikation mit 0,833 die entsprechende Menge Flußsäure, die von der zuerst gefundenen Menge Gesamtflußsäure in Abzug zu bringen ist, um die in 10 g der verdünnten Säure enthaltene Menge freier, wirksamer Flußsäure zu finden. Die Berechnung der Kieselflußsäure beruht darauf, daß sie bei der ersten Titration mit 6 Wertigkeiten wirkt, bei der zweiten dagegen nur mit 2 Wertigkeiten. Die Zwischenwerte sind zu interpolieren, immerhin weichen die beiden Faktoren 0,0576 und 0,0617 nicht allzu sehr ab, als daß die geringen Fehler bei ungenauer Interpolation für die Beurteilung einer technischen Flußsäure irgendwie in Betracht kommen können. Für die Laboratorien, welche keine größeren Platinschalen besitzen, sei noch erwähnt, daß die Spaltung der Kieselflußsäure beim Titrieren mit Natronlauge durch Zufügung von Chlorcalciumlösung schon in der Kälte sehr schnell und glatt bewirkt werden kann, so daß man auch diese Operation in einem paraffinierten Becherglase ausführen kann. Dies beruht darauf, daß das Kalksalz der Flußsäure viel schwerer löslich ist, als das der Kieselsäure, so daß die bei der Spaltung der Kieselflußsäure nach und nach sich bildenden kleinen Mengen Flußsäure sofort als unlösliches Calciumsalz aus der Lösung entfernt werden, wodurch natürlich eine Beschleunigung der Umwandlung der Kieselflußsäure in Flußsäure bewirkt wird.

Montanin, ein neues Desinfektionsmittel; von P. Lindner und P. Matthes¹. Als Nebenprodukt bei der keramischen Industrie gewonnen, bildet Montanin eine fast farblose, geruchlose Flüssigkeit, die als wichtigsten Bestandteil die antiseptisch wirkende Kieselfluorwasserstoffsäure enthält. Es ist als Anstrichmittel für Kellerwandungen geeignet, wobei die Trockenlegung feuchter Wände auf der Bildung von Flußspat, Kieselsäure und Tonerde beruht. Ferner bringt Montanin sowohl Hefen, wie Schimmelpilze und Bakterien leicht zum Absterben und zwar bei gewöhnlicher Temperatur, was

1. Chem. Centralbl. 1904, I, 686.

für die Reinigung von Leitungen in Brauereien u. s. w. und Holzgefäßen besonders wichtig ist. Endlich ist es ein vorzügliches Imprägnierungsmittel für Bottiche und Lagerfässer. Die Einwirkung des Montanins auf die in Brauereien und Brennereien gangbaren Metalle ist gleich Null.

Schwefel.

Flores sulfuris und *Sulfur sublimatum*, diese beiden fast ganz allgemein für Synonyma gehaltenen Bezeichnungen, bildeten den Gegenstand einer Streitfrage französischer Fabrikanten, die Domergue¹ auf Grund seiner Untersuchungen dahin entschieden hat: Das in den Kondensationskammern gesammelte Produkt besteht aus kristallinischem, in Schwefelkohlenstoff löslichem und aus amorphem unlöslichem Schwefel. Die Bezeichnung *Flores sulfuris* kommt nur dem vornehmlich kristallinischen Produkt zu, d. h. dem bei einer Temperatur unter 112° sich verdichtenden Teil des sublimierten Schwefels, der allerdings immer noch größere Mengen in Schwefelkohlenstoff unlöslichen sogenannten plastischen oder amorphen Schwefels enthält. Je mehr solcher »Blumen« ein sublimierter Schwefel enthält, desto wertvoller ist er für manche Zwecke. Unter *Sulfur sublimatum* ist folgerichtig der übrige nicht kristallinische Teil der in der Schwefelkammer sich verdichtenden Massen zu verstehen.

Über die Autoxydation des Schwefels; von A. Harpf². Schwefel oxydiert sich sowohl im Sonnenlicht wie im Dunkeln in geringem Betrage zu Schwefeldioxyd, und zwar entstanden bei mehrtägiger Belichtung aus 2,3486 g Schwefelpulver 0,3 mg SO₂.

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes in Schwefelsorten des Handels kann man nach J. Ceruti³ zweckmäßig Anilinöl (Sdp. 180–185°) als Lösungsmittel verwenden. Anilinöl löst in der Wärme 75 % Schwefel. Setzt man der Lösung eine Säure hinzu, so fällt aller Schwefel wieder aus. Man verfährt folgendermaßen: Zuerst löst man den Schwefel im Anilinöl und bestimmt das Gewicht des unlöslichen Rückstandes. Alsdann fällt man die Lösung des Schwefels in Anilinöl mit Säure und bestimmt das Gewicht des ausgeschiedenen Schwefels. Diese Methode gibt sichere Resultate und hat den Vorzug der schnellen Ausführbarkeit.

Über flüssigen Schwefelwasserstoff; von Antony und Magri⁴. Der flüssige Schwefelwasserstoff bildet im reinem Zustande eine farblose, durchsichtige, höchst bewegliche Flüssigkeit; in den Dewarschen Flaschen siedet er nicht, wenn man auch Stückchen Bimstein hineinfallen läßt; er siedet auch nicht in den gewöhnlichen Probiergläsern, sondern geht plötzlich in die Höhe. Auf trocknes Lackmuspapier ist er unwirksam, er ist daher nicht dis-

1. Journ. de Pharm. et Chim. 1904, XX, No. 10; d. Pharm. Ztg. 1904, 1042. 2. Ztschr. f. anorg. Chem. 39, 387. 3. Bollet. Chimic. Farm. Fasc. 12, 421. 4. Chem.-Ztg. 1904, 819.

soziiert, was auch durch seinen hohen Widerstand gegen den elektrischen Strom bestätigt wird. Er besitzt ein sehr großes Lösungsvermögen; außer Jod werden auch viele organische Substanzen, wie Tetramethylammoniumjodid, Jodoform, o-Nitrophenol, Azobenzol, Nitronaphthalin, Pikrinsäure u. a., gelöst. Nur wenige dieser Lösungen zeigen ein gewisses Leitvermögen. Mineralsalze mit starken Kationen sind in ihm unlöslich. Seine chemische Energie, die so groß ist, wenn er sich im Gaszustande oder in wäßriger Lösung befindet, verschwindet fast ganz im flüssigen Zustande. Er löst Jod unter Wärmeabsorption, wie auch Schwefligsäureanhydrid, ohne chemische Reaktion. Diese findet nur statt beim Hinzukommen einer ionisierenden Substanz: So vollzieht sich eine lebhafte Reaktion, wenn die Jodlösung mit Wasser versetzt wird. Die im allgemeinen so leicht vom gasförmigen Schwefelwasserstoff wie von seiner wäßrigen Lösung angegriffenen Metalle bleiben in der flüssigen Verbindung unverändert; Quecksilber z. B. wird fest, ohne etwas von seinem Glanze einzubüßen. Ein gleiches Verhalten zeigen Kalium und Natrium (welche daher benutzt werden können, um den Körper die letzten Spuren Feuchtigkeit zu entziehen), Kupfer-, Silber-, Blei- und Quecksilbersalze und stark oxydierende Körper, wie Chromsäureanhydrid, Bichromate, Kaliumpermanganat, konzentrierte und selbst Nordhäuser Schwefelsäure, Pikrinsäure und andere Nitroderivate. Nur bei Berührung mit Brom findet eine kräftige Reaktion statt, indem sich Schwefelbrom bildet, welches sich in überschüssigem Schwefelwasserstoff löst und diesen rot färbt.

*Zur quantitativen Bestimmung von Sulfid und Haloid neben-*einander destilliert man nach W. Feld¹, vorausgesetzt, daß keine anderen Schwefelverbindungen zugegen sind, den Schwefelwasserstoff unter Zusatz von Magnesiumsulfat im Kohlendioxydstrome ab und fängt ihn in titrierter Jodlösung auf. Aus der vom Schwefelwasserstoff befreiten Lösung wird das Chlor mit Silbernitrat abgeschieden. — Man kann auch das Sulfid und Chlorid zusammen mit überschüssiger Silberlösung fällen, die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen bringen und in einem aliquoten Teile den Silberüberschuß titrimetrisch mit Rhodanammonium bestimmen. Zur Ermittlung des Schwefelgehaltes wird der gesamte Niederschlag mit Salzsäure über Aluminiumspänen im Kohlensäurestrom destilliert und der Schwefelwasserstoff in titrierter Jodlösung aufgefangen. Das Halogensilber ergibt sich aus der Differenz des Gesamtsilbers und des an Schwefel gebundenen Silbers. Liegen außer Sulfid noch andere Schwefelverbindungen vor, so wird der Gesamtschwefel durch Destillation mit Salzsäure über Aluminium ermittelt. Um in diesem Falle das Chlor zu bestimmen, wird die Lösung einer besonderen Probe etwa 10 Minuten lang mit Quecksilberoxyd gekocht, wobei sich sämtlicher Schwefel als Quecksilbersulfid abscheidet. Liegt eine alkalisch reagierende Lösung vor, so

1. Ztschr. analyt. Chem. 1903, 708.

versetzt man sie vor der Behandlung mit Quecksilberoxyd mit einem Überschuß von Magnesiumsulfat, saure Lösungen neutralisiert man mit Magnesia. Nach der Abscheidung des Schwefels wird die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen gebracht und in einem aliquoten Teile das Chlor bestimmt. Enthält die zu prüfende Lösung Körper, welche Quecksilberchlorür bilden können, so muß man die Behandlung mit Quecksilberoxyd in der mit Magnesiumoxyd alkalisch gemachten Flüssigkeit vornehmen. Sind Ammoniumsalze zugegen, so werden sie zuvor durch Kochen mit Magnesiumoxyd zersetzt.

Über Bromschwefel; von G. Korndörfer¹. Bei der Darstellung von Bromwasserstoff nach der Methode von A. Naumann², Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Brom bei Gegenwart von Wasser erhält man bei Gegenwart von wenig Wasser Bromschwefel. Verf. studierte die Einwirkung von Kalilauge und von Natriumbikarbonat auf Bromschwefel. Die Einwirkung von Kalilauge auf Bromschwefel verläuft im Sinne folgender Gleichung $2S_2Br_2 + 6KOH = 4KBr + K_2S_2O_8 + S + 3H_2O$. Die Zersetzung des Bromschwefels durch Natriumbikarbonat ist jedoch keine glatte, jedoch im wesentlichen nach der Gleichung: $2S_2Br_2 + 6NaHCO_3 = 4NaBr + Na_2SO_3 + 4CO_2 + 3S + 2H_2O$.

Das Einstellen der schwefeligen Säure durch Jod erfordert, wenn genaue Resultate erzielt werden sollen, einige Vorsichtsmaßregeln. F. Raschig³ läßt die schwefligsaure Lösung aus der Pipette direkt unter die Jodlösung fließen. Wenn man dabei Kolben und Pipette sanft im Kreise schwenkt, so wird die Jodlösung zusehends heller und heller, und der letzte Tropfen schwefeliger Säure stellt vollkommene Farblosigkeit her. Stärkelösung als Indikator ist bei diesem Vorgehen nicht unbedingt nötig, für den Geübten ist der Übergang von gelb auf farblos deutlich genug. Die Reaktion verläuft mit solcher Genauigkeit nach der Gleichung: $SO_2 + 2J + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HJ$, daß man ohne weiteres nachher einen Tropfen Methylorange in den Kolben geben und nun Schwefelsäure und Jodwasserstoff mit $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge titrieren kann. Man sieht, daß sich so mit Hilfe von schwefeliger Säure auch die Normalnatronlauge einstellen oder auf ihre Richtigkeit prüfen läßt, jedoch nur mit frisch hergestellter wässriger SO_2 -Lösung.

Ein Beitrag zur titrimetrischen Bestimmung der schwefeligen Säure; von Joh. Pinnow⁴. Verf. wies nach, daß bei der Oxydation der Alkalisulfite durch Permanganat in schwefelsaurer Lösung Dithionat entsteht.

Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Zink; von A. Thiel⁵. Die Bestimmung der Schwefelsäure kann bei Gegenwart mancher Schwermetallsalze fehlerhaft ausfallen, so auch bei Gegenwart von Zink. Man kann aber im letzteren Falle die Be-

1. Arch. d. Pharm. 1904, 156. 2. Ber. d. D. chem. Ges. 1876, 1574.
3. Ztschr. f. angew. Chem. 1904, 579. 4. Ztschr. f. anal. Chem. 1904, 91.
5. Ztschr. f. anorg. Chem. 1908, 86, 84.

stimmung durchaus genau ausführen, wenn man das Zink zunächst durch Ammoniak als Hydroxyd abscheidet, bis die mit ein paar Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzte Flüssigkeit schwach rosa gefärbt wird. Dann fällt man mit Chlorbaryum und löst vor dem Filtrieren des Baryumsulfates das Zinkhydroxyd durch etwas Salzsäure wieder auf.

Stickstoff.

Über die Bestimmung von Stickstoff in organischen Substanzen berichteten H. C. Sherman und M. J. Falk¹ auf Grund experimenteller Arbeiten folgendes: Viele Substanzen geben Stickstoffverbindungen, welche in heißer Schwefelsäure farblos löslich sind, das Verschwinden der Farbe aus der digerierten Lösung gibt demnach wenig Auskunft, wie weit die Umwandlung in Ammoniak fortgeschritten ist. Wurde entweder Quecksilber oder Kaliumsulfat benutzt, so mußte immer die Lösung nach der Entfärbung noch erwärmt werden, um sicher zu sein, daß aller Stickstoff in Ammoniak übergegangen war. Die Temperatur der kochenden Lösung und die Gesamtzeit des Kochens sind ebenso wichtig wie das Verschwinden der Farbe. Die vollständige Umwandlung des Stickstoffs der Proteide und Amide in Ammoniak ist leichter und sicherer durch gleichzeitige Verwendung von Quecksilber und Kaliumsulfat zu bewerkstelligen. Das Kochen muß nach der Entfärbung wenigstens $\frac{1}{2}$ Stunde fortgesetzt werden. Die aromatischen Amine sollen wie die Proteide behandelt werden. Einstündiges Kochen mit Quecksilber und Kaliumsulfat scheint für die stickstoffhaltigen Extraktivstoffe, aber nicht für alle Alkaloide zu genügen. Sehr widerstandsfähige Substanzen, wie Alkaloide, Kohle u. s. w., sollen mit Schwefelsäure, Quecksilber und Kaliumsulfat wenigstens zwei Stunden nach dem Entfärben der Lösung, im ganzen also drei Stunden gekocht werden. Die Resultate bei Kohle sind ein wenig höher, wenn am Ende der drei Stunden noch ein wenig Permanganat sehr vorsichtig zugesetzt wird.

Bezüglich der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl in schwer verbrennbaren Stoffen fand J. Milbauer², daß es bei solchen, wie z. B. Carbazol und Pyridin, gelingt, wenn man unter Zusatz von Persulfat arbeitet. Bei Phenylhydrazin und seinen Derivaten führt auch dieses Verfahren nicht zum Ziel. Dagegen liefert bei Phenylhydrazin, Hydrazonen und Osazonen folgende Methode gute Resultate: 0,2 g Substanz, 3 g Zinkpulver und 50 ccm Wasser werden in einen Kjeldahlkolben gebracht und hierauf tropfenweise mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Jetzt wird die Mischung vorsichtig erwärmt, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr stattfindet. Nach Zusatz von 1 Tropfen Quecksilber erhitzt man die Flüssigkeit, bis vollständige Entfärbung eingetreten ist,

1. The Journ. of the Am. Chem. Soc. Vol. XXVI, 1904, 1469/1474; d. Pharm. Ztg. 1904, 1085. 2. Ztschr. f. analyt. Chem. 1903, 42, 725.

läßt dann auf etwa 100° abkühlen, setzt 2 g Kaliumpersulfat hinzu und erwärmt noch ungefähr 1/2 Stunde. Alsdann wird die farblose Flüssigkeit nach entsprechender Abkühlung in einen Destillationskolben gebracht, mit Alkali und einigen Gramm Kaliumpersulfat versetzt und das Ammoniak abdestilliert.

Synthetische Herstellung von Ammoniak. D. R.-P. 146712. Ein mit Wasserdampf mehr oder weniger gesättigtes Gemenge eines freien Wasserstoff enthaltenden Gases mit Sauerstoff und Stickstoff bezw. mit Luft wird über ein etwa zur Dunkelrotglut erhitztes, als Sauerstoffüberträger geeignetes Metalloxyd geleitet. Als Sauerstoffüberträger eignet sich gut gekörntes, kristallinisches Eisenoxyd, das hierbei nicht als Kontaksubstanz, sondern rein chemisch durch abwechselnde Reduktion und Oxydation als Überträger des Sauerstoffes wirkt. Es ließe sich eventuell ersetzen durch Chromoxyd, Wismutoxyd und dgl., nicht aber durch Platinschwamm, platinisierten Asbest oder dgl.¹

Ein neues Verfahren zum Nachweis von Ammoniak nach Trillat², welches auf der Bildung von Jodstickstoff beruht, gestaltet sich wie folgt: Zu einigen Kubikzentimetern der zu untersuchenden Flüssigkeit gibt man zwei bis drei Tropfen 10%iger Jodkaliumlösung und hierauf ebensoviel Chlorwasser. Dabei bildet sich Chlorjod und bei Abwesenheit von Ammoniak bleibt die Mischung klar und färbt sich nur wenig gelb. War aber nur eine Spur Ammoniak vorhanden, so bildet sich ein brauner Niederschlag von Jodstickstoff. Derselbe kann abfiltriert, gut ausgewaschen und dann durch Alkali zersetzt werden. Man dampft dann ein und bestimmt in dem gewonnenen Jodid das Jod titrimetrisch, wonach man die vorhanden gewesene Menge Ammoniak leicht berechnen kann.

Zur gasometrischen und gravimetrischen Bestimmung des Ammoniaks hat E. Riegler³ je eine Methode ausgearbeitet. Die Methoden beruhen darauf, daß das Ammoniak und dessen Salze mit Jodsäure im Überschuß versetzt Ammoniumtrijodat $(\text{NH}_4)_3(\text{JO}_3)_3$ bilden, welches in verdünntem Alkohol unlöslich ist. Durch mehrere übereinstimmende Versuche stellte Verf. fest, daß Ammoniumtrijodat 96,81 % Jodsäure enthält, demnach ist seine Molekularformel $(\text{NH}_4)_3(\text{JO}_3)_3$ und sein Molekulargewicht 544,68. 1 g Ammoniumtrijodat entspricht demnach 0,0314 g Ammoniak. Um z. B. in Wasser gelöstes freies oder als Ammoniumsalz gebundenes Ammoniak zu bestimmen, gibt man in ein Erlenmeyer-Kölbchen von 75 ccm eine Menge Jodsäure, welche etwas mehr als die 30fache Menge der zur Bestimmung gelangenden Ammoniakmenge beträgt, fügt hinzu 5 ccm Wasser, erwärmt, wenn notwendig, bis Lösung erfolgt, gießt in diese Lösung das in 10 ccm Wasser gelöste Ammoniak oder Ammoniumsalz und schließlich 30 ccm 95%igen Alkohol. Man verschließt das Kölbchen, schwenkt mehrmals um

1. Pharm. Centralh. 1904, 518. 2. Nouv. Reméd. 1904, No. 23; d. Pharm. Ztg. 1904, 1114. 3. Ztschr. f. anal. Chem. 1903, 42, 684.

und läßt dann 2 Stunden ruhig stehen. Dann sammelt man den Niederschlag auf einem vorher getrockneten und gewogenen Filter. Der im Kölbchen noch zurückgebliebene Rest wird mittels 95%igen Alkohols ebenfalls auf das Filterchen gebracht und hier mit Alkohol gewaschen bis zum Verschwinden der sauren Reaktion, um die überschüssige Jodsäure zu entfernen. Das Filterchen wird nun zwischen mehreren Lagen Filtrierpapier gepreßt, um die größte Menge Alkohol zu entfernen, und im Exsikkator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Wird die Menge des so gefundenen $\text{NH}_4\text{H}_2(\text{JO}_3)_2$ mit dem Faktor 0,0314 multipliziert, so erhält man die Menge NH_3 in Grammen. Zur gasometrischen Bestimmung bringt man das Ammoniumtrijodat mit einer Lösung von Hydrazinsulfat zusammen, wobei letzteres im Sinne folgender Gleichung oxydiert wird: $2[(\text{NH}_4)\text{H}_2(\text{JO}_3)_2] + 9\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{HJ} + 18\text{H}_2\text{O} + 9\text{N}_2$. Man kann also aus dem Volumen des in einer Gasmeßröhre aufgesammelten Stickstoffes das Gewicht des demselben entsprechenden Ammoniaks berechnen. 9 Mol. Stickstoff (= 252,72) entsprechen 2 Mol. Ammoniak (34,14).

Über Nitrite der Alkali- und Erdalkalimetalle; von P. C. Rây¹. Alle durch Erhitzen von Nitraten gewonnenen Nitrite sind unrein. Reine Nitrite erhält man durch Umsetzung mit dem Silbersalz. Alle Nitrite sind gelblich gefärbt, die der Alkali- und alkalischen Erdmetalle nur sehr schwach. Beryllium-, Magnesium- und Natriumnitrit sind sehr schwer in Kristallen zu erhalten. Das Magnesiumsalz kristallisiert mit 3 Mol. Wasser, davon kann es nur 1 Mol. ohne Zersetzung abgeben. Beim Erhitzen zeigen alle Nitrite dasselbe Verhalten; z. B. erleidet das Baryumsalz bei einer Temperatur von 225–230° C. eine Zersetzung im Sinne der folgenden Gleichung: $3\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 = 2\text{BaO} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NO}$. Gleichzeitig wird noch eine kleine Menge freien Stickstoffes gebildet: $2\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 = \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{BaO} + \text{NO} + \text{N}$. Bei 500 bis 600° entsteht aus dem intermediär gebildeten Baryumnitrat Baryumoxyd, gleichzeitig wird eine geringe Menge Baryumnitrit regeneriert: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = \text{BaO} + 2\text{NO}_2 + \text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = \text{Ba}(\text{NO}_2)_2 + \text{O}_2$. Das Verhalten von Calcium- und Natriumnitrit bei höherer Temperatur ist dem des Baryumsalzes analog. Das Magnesiumnitrit beginnt schon bei etwa 60° C. sich zu zersetzen, und die für das Baryumsalz angegebenen Reaktionen sind beim Magnesiumsalz bereits bei 120° vollendet.

Der Nachweis von Nitraten neben Nitriten bzw. von Salpetersäure neben salpetriger Säure läßt sich nach R. Raikow² auf Grund des verschiedenen Verhaltens derselben gegen Diphenylamin in schwefelsaurer und phosphorsaurer Lösung führen. Dieser Unterschied, den man nach den bisher vorgeschlagenen Verfahren zum Nachweis von Salpetersäure nicht wahrnehmen konnte, tritt deutlich

1. Brit. and Col. Drugg. 1904, II, 527.

2. Österr. Chem.-Ztg. 1904, Nr. 24; d. Pharm. Ztg. 1904, 1114.

auf, wenn die Prüfung auf folgende Weise vorgenommen wird: Man löst bei gewöhnlicher Temperatur 0,2 g reines Diphenylamin in 100 ccm reiner, konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,78). Von der Lösung bringt man mit einer Pipette 0,5 ccm in eine kleine Porzellanschale mit flachem Boden, und zwar nahe am Rande der Schale, damit die Lösung nicht weit zerfließt. Darauf tropft man aus einer kleinen Pipette einen Tropfen von der zu prüfenden Flüssigkeit so nahe am Rande der Diphenylaminlösung, daß der Tropfen eben von selbst in die Diphenylaminlösung fließt. Enthält die Flüssigkeit nur Nitrate, so färbt sich dieselbe beim Zusammenfließen sofort blau und zwar je nach der Konzentration dunkelblau bis nahe schwarz oder hellblau, bis bei $\frac{1}{10000}$ N-KNO₃ nur noch ein bläuliches Wölkchen zu beobachten ist. Diese kleinste nachweisbare Nitratmenge ist gleich 0,0000003 g. Die blauen Färbungen sind nicht beständig. Nitrite färben in konzentrierter Lösung auch blau, in verdünnten Lösungen aber violett. Schärfer tritt der Unterschied des Verhaltens in phosphorsaurer Lösung auf. Wenn man zu 5 ccm einer Lösung aus 0,2 g Diphenylamin in 100 ccm Phosphorsäure (spez. Gew. 1,7) einen Tropfen (= $\frac{1}{100}$ ccm) doppelnormaler KNO₃-Lösung auf die bekannte Weise setzt, so bleibt die Mischung in den ersten etwa 30 Sekunden unverändert. Dann entstehen auf der Zuflußstelle fast gleichzeitig mehrere schwarze Punkte, welche jeder für sich wachsen, bis sie nach einigen Minuten in Berührung kommen und zusammenfließen. Der Umstand, daß die dunklen Punkte erst nach Verlauf gewisser Zeit auftreten und außer denselben keine andere Färbung durch ein Nitrat hervorgebracht wird, gestattet die Erkennung auch der kleinsten Menge Nitrit neben viel Nitrat. Das Auftreten der Punkte wird durch Anwesenheit von Nitriten nicht gestört. Die schwarzen Punkte sind in der sehr bald verschwindenden, durch Nitrite hervorgerufenen blauen Färbung leicht zu erkennen.

Über rauchende Salpetersäure; von Ed. Schaller¹. Verf. untersuchte Proben der officinellen rauchenden Salpetersäure von verschiedenen Bezugsquellen, wobei sich ergab, daß der Gehalt an niedrigen Stickoxyden (berechnet auf N₂O₄) zwischen 7,5 und 13,5 g in 100 ccm Säure schwankte, während sich der Gehalt an Schwefelsäure (H₂SO₄) zwischen 0,5 und 8,1 % bewegte. Zur Gewinnung rauchender Säure von konstanter Zusammensetzung erscheint der von Vanino² angegebene, auf der Einwirkung von Formaldehyd auf reine, konzentrierte Salpetersäure beruhende Weg als der einfachste. Von der Untersuchung der auf diese Weise gewonnenen Säure hat Verf. Abstand genommen, da Vanino selbst nähere Angaben über die Reaktionen etc. in Aussicht gestellt hat. Von den übrigen Vorschriften zur Herstellung rauchender Salpetersäure gab die von Brunner die besten Ergebnisse. Nach dieser Vorschrift wurde eine Mischung von 100 T. gepulvertem Natronsalpeter und 3,5 T. Stärkemehl mit 100 T. konzentrierter Schwefel-

1. Chem.-Ztg. 1904, 594.

2. Dies. Ber. 1899, 221.

säure übergossen und destilliert. Das Destillat, dessen spezifisches Gewicht 1,52 und dessen Menge etwa 70 T. betrug, erwies sich als vollkommen frei von Schwefelsäure und enthielt 24,5 g Stickoxyde — auf N_2O_4 berechnet — in 100 ccm. Der Gesamtiter der Säure betrug, in Form von HNO_3 ausgedrückt, 93—95 %.

Phosphor.

Die quantitative Bestimmung des Phosphors im Phosphoröl und ähnlichen Präparaten; von J. Katz¹. Verf. veröffentlichte eine Reihe von Beleganalysen für seine Methode zur Bestimmung des Phosphors in öligen Lösungen. Weiter bestimmte er den Gehalt an Phosphor in verschiedenen gesättigten Phosphorölen. Es lösen Mandelöl 1,13 %, Olivenöl 1,085 %, Sesamöl 1,06 %, Arachisöl 1,20 %, Rüböl 1,16 %, Lebertran 1,13 %, Mohnöl 1,11 %, Leinöl 1,15 %, Ricinusöl 0,7 %, Paraffinum liquidum 1,33 % Phosphor. Es ist demnach in Bezug auf das Lösungsvermögen der Öle für Phosphor einerlei, welches Öl man zur Herstellung des für medizinische Zwecke verwendeten Phosphoröles wählt. Ferner stellte Verf. noch Versuche an, den Phosphorgehalt alkoholischer Phosphorlösungen zu bestimmen. Es versagten jedoch alle Methoden, es wurden immer nur 50—70 % des angewandten Phosphors gefunden. Den gleichen Übelstand wiesen ätherische Phosphorlösungen auf. Verf. gedenkt über diesen Gegenstand weitere Versuche anzustellen.

Über die Einwirkung von Phosphor auf Terpentinöl; von St. Minovici². Verf. hat, um endgültig festzustellen, welche Verbindung bei der Einwirkung von Phosphor auf Terpentinöl bei Luftzutritt entsteht, 10 g reinen Phosphor mit 100,0 g reinen Terpentinöls vom spez. Gew. 0,860—0,870 und 160° Siedepunkt zwei Stunden lang unter öfterem Umschütteln in einem verschlossenen Glase auf 50° C. erwärmt. Hierbei wurden etwa 3,0 g Phosphor gelöst. Die vom ungelösten Phosphor abgegebene Flüssigkeit war in einem verschlossenen Glase aufbewahrt nach 24 Stunden noch klar, unter Luftzutritt schied sich jedoch bald eine weiße, paraffinartige Masse ab, die einen knoblauchartigen Geruch hatte, sich an der Luft nicht selbst entzündete, aber verbrennbar war und dabei nach Knoblauch riechende Dämpfe entwickelte; ihr Schmelzpunkt lag bei 85° C. Sie war unlöslich in Äther, Benzol, Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Alkohol und Chloroform. An der Luft färbte sich das Produkt bald gelb, nahm die Konsistenz eines durchsichtigen Balsams an, im Exsikkator wurde es allmählich fest und zeigte ein Aussehen wie Kolophonium. Die Elementaranalyse lieferte Werte, welche der Zusammensetzung $PO_3H_3 \cdot C_{10}H_{16}$ entsprachen. Hiernach würde es sich nicht um ein Substitutionsprodukt der unterphosphorigen Säure, als vielmehr um ein solches der

1. Arch. d. Pharm. 1904, 121. 2. Revista Farmaciei Bukarest nach Bull. Société royale de Pharmacie de Bruxelles 1904, 274.

phosphorigen Säure handeln. Die Substanz zeigt im Mitscherlich'schen Apparat nicht die bekannten Erscheinungen des Phosphors. Sie wird durch Kalilauge erst bei längerem Erwärmen zersetzt; das Filtrat gibt dann die Reaktionen der phosphorigen Säure. Magnesiamixtur und Ammoniummolybdat rufen erst nach längerem Kochen in dem Filtrat Niederschläge hervor.

Über die phosphorige Säure; von V. Auger¹. Unterwirft man die durch Einwirkung einer geringen Menge Wasser auf Phosphortrichlorid entstehende ölige Flüssigkeit, in der nach Besson eine mit überschüssigem Phosphortrichlorid im chemischen Gleichgewicht befindliche wässrig-salzsäure Lösung von phosphoriger Säure vorliegen soll, lange genug der Einwirkung von Phosphortrichlorid, indem man einen mit Phosphortrichlorid-Dämpfen beladenen Kohlensäurestrom durch dieselbe leitet, so erhält man nach etwa 20stündigem Einleiten pyrophosphorige Säure in Form einer klaren, dicken Flüssigkeit, die über Kaliumhydroxyd und Phosphortrichlorid kristallinisch erstarrt. Das gleiche Produkt entsteht durch etwa fünfständiges, kräftiges Schütteln eines Gemisches von Phosphorsäureanhydrid mit überschüssigem Phosphortrichlorid bei 30 bis 40°. Die pyrophosphorige Säure, $H_4P_2O_6$, bildet farblose, sehr zerfließliche Nadeln, die bei 38° schmelzen und bereits durch eine geringe Menge Wasser in phosphorige Säure übergeführt werden. Beim Erhitzen der Säure tritt gegen 100° Trübung und Rotfärbung, bei 130° Phosphorwasserstoffentwicklung ein. Bei gewöhnlicher Temperatur reagiert Phosphortrichlorid nicht auf reine phosphorige Säure. Es erfolgt erst dann Bildung von pyrophosphoriger Säure, gemäß der Gleichung: $5H_3PO_3 + PCl_3 = 3HCl + 3H_4P_2O_6$, wenn die Säure feucht ist oder gelinde erwärmt wird.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat bemerkt K. Järvinen², daß die Phosphorsäure normal als Dimagnesiumammoniumphosphat bei Magnesiumsalzüberschuß nur fällt, wenn während der Ausfällung niemals Ammoniak im Überschuß vorhanden ist. Sind Magnesiumsalze und Ammoniak im Überschuß vorhanden, so fällt ein Teil der Phosphorsäure als Trimagnesiumphosphat aus. Man verfährt nach Verf. folgendermaßen: Man macht die Phosphorsäure enthaltende Lösung schwach ammoniakalisch, sodaß dieselbe eben deutlich nach Ammoniak riecht. Bei einer Phosphorsäuremenge von 0,2 g auf 100 ccm schadet ein Überschuß bis 2 ccm 2,5%igen Ammoniaks nicht. Die neutralisierte (bezw. schwach ammoniakalische) Lösung läßt man langsam unter Umrühren in ein Glas fließen, welches eine vollkommen neutrale Mischung von Magnesiumchlorid und Ammoniumchlorid enthält. Der Niederschlag scheidet sich langsam und grobkristallinisch aus.

1. Compt. rend. 186, 814.

2. Ztschr. f. anal. Chem. 1904, 279.

Arsen.

Prüfung von Arzneimitteln auf Arsengehalt; von Wyndham R. Dunstan und H. H. Robinson¹. Seitens des Pharmakopöe-Komitees des General Medical Council in London waren die Verfasser beauftragt worden, Untersuchungen über die beste Methode zum Nachweis von Arsen in Arzneimitteln anzustellen, welche sich zur Aufnahme in die englische Pharmakopöe eignet, und die ohne besondere komplizierte Apparate leicht ausführbar ist. In dem von den Verfassern dem General Medical Council vorgelegten Berichte wird nun ein früher von Mayençon und Bergeret vorgeschlagenes Verfahren als das geeignetste empfohlen. Dasselbe gründet sich darauf, daß Arsenwasserstoff auf einem mit Quecksilberchlorid getränkten Papier einen gelben Fleck hervorruft, dessen Farbenintensität von der Menge des entwickelten Arsenwasserstoffes abhängt. Für die Ausführung der Probe werden folgende allgemeine Vorschriften gegeben: Aus 4,0 g der zu untersuchenden Substanz werden mit Hilfe von 5 ccm Salzsäure und Wasser 25 ccm Lösung hergestellt. In die in einem Reagensglase von etwa 18 mm Durchmesser und 18–20 cm Länge befindliche Lösung bringt man so viel granuliertes Zink, daß dasselbe ungefähr bis zu $\frac{2}{3}$ der Höhe der Flüssigkeit in dem Reagensglase reicht. Sogleich stopft man in das Reagensglas einen Wattenbausch, so daß sich derselbe direkt über der Flüssigkeit befindet, in geringer Entfernung über diesen Wattebausch bringt man einen zweiten, der mit einer Bleiacetatlösung getränkt und wieder getrocknet wurde, endlich befestigt man über dem Reagensglase in Form einer Kappe mit Quecksilberchlorid getränktes und wieder getrocknetes Fließpapier in doppelter Lage. Man läßt dann das sich entwickelnde Gas zwei Stunden lang auf das Quecksilberchloridpapier einwirken und beobachtet hierauf bei Tageslicht den entstandenen Fleck. Die Probe muß an einem vor zu starkem Lichtzutritt geschützten Orte vorgenommen werden. 100 ccm Liq. Arsenici hydrochloric. (Pharm. Brit.) werden auf 75 ccm verdünnt (1 ccm enthält dann 1 mg Arsen). 4 ccm dieser Lösung verdünnt man nun mit Wasser zu 1 l, so daß 1 ccm dieser Lösung = 0,004 mg Arsen enthält. Dieselbe dient zum Vergleiche mit der zu untersuchenden Substanz. Enthält die letztere in 1000000 Teilen 1 mg Arsen, so wird die zur Untersuchung verwendete Menge (4 g) auf dem Quecksilberchlorid einen Fleck von derselben Farbennüance hervorrufen, wie 25 ccm der nach der gegebenen Vorschrift bereiteten Arsenlösung. Man kann sich »Testpapiere« herstellen, welche Flecken aus 1, 2, 3 etc. mg Arsen zeigen, und aus der mehr oder weniger starken Gelbfärbung die Menge des Arsens in der zu prüfenden Substanz beurteilen. Enthält die Substanz Schwefelverbindungen, so wird dieselbe zunächst mit Brom (10 ccm Brom mit 30,0 g Bromkalium auf 100 ccm Wasser) behandelt, der Überschuß an Brom durch Hydroxylamin-

1. Pharm. Journ. 1904, II, 381, 405, 427, 448.

chlorhydrat (20,0 g zu 100 ccm Wasser gelöst) entfernt und dann erst nach obigem Verfahren geprüft. Verf. wollen für die große Mehrzahl der Arzneimittel, in welchen Arsen vorkommen kann, ein Maximum von 3 Teilen Arsen (= 4 Teile Arsentrionyd) auf 1 000 000 Teile Substanz zulassen, das durch die Farbe des Flecks beim Vergleich mit dem Testpapier leicht festzustellen sein soll. Die Prüfung der einzelnen Arzneimittel wurde von den Verfassern im einzelnen ausführlich beschrieben.

Für die Wasserstoffentwicklung beim Arsennachweis nach Marsh eignet sich nach vergleichenden Versuchen, die C. Mai und H. Hurt¹ angestellt haben, als Aktivierungsmittel am besten Kupfersulfat. Dasselbe regt die Entwicklung von Wasserstoff aus Zink und Schwefelsäure in wünschenswerter Weise an, bedingt aber keinerlei Arsenverlust. Platinchlorid ist ihm in der aktivierenden Wirkung zwar überlegen, doch ist die Wasserstoffentwicklung anfangs meist zu stürmisch und erfordert Abkühlung des Entwicklungsgefäßes durch Einstellen in kaltes Wasser; außerdem können sehr kleine Arsenmengen davon zurückgehalten werden. Beim Ersatz des Zinks durch reduziertes Eisen zeigte es sich, daß hierbei die Empfindlichkeit des Arsennachweises etwa 1000 mal geringer ist, als bei der Verwendung von Zink; Arsenmengen bis 0,5 mg entgingen völlig der Beobachtung, und erst bei Gegenwart von 1 mg As_2O_3 entstand im Glührohr ein sehr schwacher Spiegel. Mischungen von Zink und Eisen zeigten eine gleich geringe Empfindlichkeit. Es ergibt sich daraus für die Praxis der Schluß, daß man beim Arsennachweis nach Marsh, sowie auch nach Gutzeit oder Mayrhofer für die Abwesenheit von Eisen im Entwicklungsgefäß und in den Reagentien Sorge zu tragen hat.

Über die Erkennung von Arsen in geringen Anflügen; von Stryzowski². Die durch den Geruch und chemisch mit Leichtigkeit nachweisbare geringste Menge entspricht nach Verff. einem millionstel Gramm Arsentrionyd. Da unser Geruchsinne für noch kleinere Mengen Arsen empfindlich ist, so ist es nicht nötig, etwa den ganzen Anflug, der der obengenannten Menge entspricht, zu verflüchtigen. Meist kann noch soviel zurück behalten werden, um nachstehende neue Arsenreaktion auszuführen. Kommt verdünnte Fehlingsche Lösung mit einem ganz geringen Arsenanflug in Berührung, so wird dieselbe bei etwa 50° deutlich reduziert. Zu diesem Zwecke genügt es, die Reduktionsrohrspitze durch Berühren mit obiger Lösung zu füllen und im Trockenkasten auf 40–60° zu erwärmen. Die freie Flamme ist zu vermeiden. Diese Reaktion ist so scharf, daß ein Anflug von einem zehnmillionstel Gramm Arsentrionyd bei senkrechter Haltung der Röhre eine grünlich-gelbe Trübung hervorruft, die bei größeren Spuren bis rotbraun erscheint. Diese Reaktion gelingt aber nur mit ganz kleinen Spiegeln bzw. Anflügen von fein verteiltem Arsen; solche, die Metallganz haben, geben die Reaktion schwer oder gar nicht. Arsenfreie Antimon-

1. Ztschr. f. anal. Chem. 1904, 557. 2. Österr. Chem.-Ztg. 1904, No. 4.

spiegel geben diese Reaktion nicht; sie könnte daher zum Nachweis von Arsenspuren in Antimon dienen.

Eine quantitative Bestimmung des Arsens, die gestattet, etwa 0,000003 g As einigermaßen genau zu messen, gründeten Cowley und Catford¹ auf eine Modifikation der Reinschschen Methode in folgender Weise: Man gibt einige Zentimeter Kupferspirale in etwa 10 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit und fügt ein Fünftel ihres Volumens Salzsäure hinzu. Dabei ist die Kupferspirale soweit ausziehen, daß sie bis über die Oberfläche des Gemisches reicht. Dann wird das Reagensglas in ein Wasserbad eingestellt, so daß die umgebende Salzwasserschicht über dem Niveau des Prüfungsobjektes steht. Das Salzwasser hält man nun etwa eine Stunde lang im schwachen Kochen, drückt dann den Draht ganz unter die Oberfläche der Flüssigkeit und erhitzt noch 15 Minuten weiter. Bleibt dabei das vorher blanke Ende des Drahtes noch blank, so enthält die Flüssigkeit kein Arsen mehr und der Draht kann in eine kleine Schale gebracht und, ohne daß er mit den Fingern berührt wird, abgewaschen werden. Man löst dann das auf dem Kupfer niedergeschlagene Arsenkupfer in etwa 1 ccm Bromwasser, welches etwas Bromwasserstoffsäure enthält, spült den Draht gut ab und hat nun eine Lösung von arseniger Säure, die mit 1 ccm Kalilauge versetzt und gekocht wird, bis die hellgrünen Kupferpartikelchen verschwunden sind. Dabei wandelt das intermediär gebildete Kupferoxyd die arsenige Säure zu Arsensäure um, die als Alkalisalz nun vorhanden ist. Man filtriert von dem Kupferoxyd ab und teilt das Filtrat in zwei Teile. In dem einen Teil wird das Arsen qualitativ nachgewiesen und in dem anderen wieder zu arseniger Säure reduziert und mittels $\frac{1}{150}$ N-Jodlösung titriert.

Bestimmung von Arsen in Salzsäure und Schwefelsäure des Handels; von J. Brasseur². Zur Bestimmung von Arsen in Salzsäure versetzt man 50 ccm der Säure tropfenweise unter beständigem Umrühren mit 5 ccm einer Kaliumjodidlösung 3 : 10, läßt den nach der Gleichung $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} + 6\text{KJ} = 2\text{AsJ}_3 + 6\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ entstandenen Niederschlag eine Minute lang absetzen, gießt dann die überstehende Flüssigkeit klar ab, filtriert den Rückstand durch Watte oder Glaswolle, spült das Glas mit 4—5 ccm reiner, kaliumjodidhaltiger Salzsäure und wäscht damit den auf der Watte oder der Glaswolle befindlichen Niederschlag aus. Man setzt nun den den Niederschlag enthaltenden Trichter auf ein Erlenmeyersches Kölbchen von 300 ccm Inhalt, und löst den Niederschlag mit Hilfe von etwa 60 ccm Wasser; hierbei zersetzt sich der Niederschlag in folgender Weise: $2\text{AsJ}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{HJ}$. Man fügt nun Natriumbikarbonat im Überschuß zu und titriert nach Zusatz von etwas Stärkelösung mit $\frac{1}{10}$ N-Jodlösung. Man wendet 50 ccm von der Säure an, wenn sie in dieser Menge etwa 1 mg Arsen enthält; ist mehr Arsen vorhanden, so

1. Pharm. Journ. 1904, No. 1799; d. Pharm. Ztg. 1904, 1114.

2. Nach Répert. de Pharm. 1904, 257.

muß man entsprechend mit reiner Salzsäure von 20 oder 22° Baumé verdünnen. Bei der Bestimmung des Arsengehaltes in Schwefelsäure wendet man nur 25 ccm Säure von 45° Baumé an und setzt 25 ccm Salzsäure hinzu, um etwaige Störungen zu vermeiden, welche etwa vorhandenes Zinn beim Zusammenbringen mit Kaliumjodid hervorrufen kann. Im übrigen verfährt man wie oben angegeben. Das Nachwaschen des Niederschlages geschieht ebenfalls mit reiner, etwas Kaliumjodidlösung enthaltender Salzsäure.

Die Nichtexistenz von Arsenpentachlorid. Beim Einleiten eines Chlorüberschusses in auf -34° gekühltes Arsentrichlorid und darauf folgendem Steigern der Temperatur auf -30° erhielten Baskerville und Benett eine Substanz, welche annähernd 5 Atome Chlor auf 1 Atom Arsen enthielt und welche sie als Arsenpentachlorid annahmen. R. Smith und E. Hora¹ haben die Gefrierpunkte von Mischungen von Chlor und Arsentrichlorid bestimmt und fanden, daß man kein Recht hat, anzunehmen, daß die Substanz, welche Arsen und Chlor in dem oben angegebenen Verhältnis enthält, etwas anderes als eine Lösung von Chlor in Arsentrichlorid sei.

Gehaltsbestimmung von Arsentrijodid; von William Duncan². Verf. empfiehlt ein jodometrisches Verfahren zur Bestimmung des Arsentrijodids. Löst man Arsentrijodid in Wasser, so wird es dissociert; es wird Arsentriond und Jodwasserstoff gebildet, bis ein Gleichgewichtszustand eingetreten ist: $2\text{AsJ}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{HJ}$. Wird die Jodwasserstoffsäure durch Zusatz von Alkali gebunden, so geschieht die Umsetzung vollständig, und hierdurch wird die Titration mit Jod möglich. Nach der Gleichung $2\text{AsJ}_3 + 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{J}_2 = \text{As}_2\text{O}_5 + 10\text{HJ}$ entspricht 1 ccm $\frac{1}{10}$ N-Jodlösung = 0.02261 g AsJ_3 . Zur Ausführung der Bestimmung löst man eine gewogene Menge des Arsentrijodids in einer wässrigen Lösung von Kalium- oder Natriumbikarbonat und titriert mit $\frac{1}{10}$ N-Jodlösung bis zur völligen Oxydation.

Antimon.

Vergleichende Untersuchungen über die gewichtsanalytische Bestimmung des Antimons als Trisulfid und als Tetroxyd; von A. Gutbier und G. Brunner³. Die Untersuchungen der Verf. führten zu folgenden Schlüssen: Die Bestimmung des Antimons als Trisulfid ist leicht, bequem und mit den einfachsten Hilfsmitteln auszuführen und liefert auch dem ungeübten Analytiker vorzügliche Resultate. Ebenso gute Resultate kann man mit der von R. W. Bunsen ersonnenen Methode — das Antimontrisulfid mit rauchender Salpetersäure zu oxydieren, die überschüssige Salpetersäure und die gebildete Schwefelsäure zu verjagen und den erhaltenen Rück-

1. Journ. Amer. Chem. Soc. Vol. XXVI, 1904, 682; d. Pharm. Ztg. 1904, 917. 2. Pharm. Journ. 1904, 8. 3. Ztschr. f. angew. Chem. 1904, 1187.

stand bis zum ~~konstanten~~ Gewicht (zur Bildung von Antimon-tetroxyd) zu glühen — ~~erhalten~~, wenn man nach den von Brunck angegebenen Vorsichtsmaßregeln ~~verfährt~~, nämlich im offenen Tiegel glüht oder dadurch die reduzierende Wirkung der Flammengase verhindert, daß man den Rand des Tiegels mit einer Scheibe von Asbest umgibt und dadurch das Eintreten der Flammengase in das Innere des bedeckten Tiegels vermeidet.

Zur quantitativen Bestimmung des Antimons veröffentlichte L. A. Youtz¹ folgende Feststellungen: 1. Antimon wird in salzsaurer Lösung bei Abwesenheit von Weinsäure durch Salpetersäure und Kaliumchlorat vollständig zu Antimonsäure oxydiert. 2. Antimon wird vollständig reduziert durch Kochen mit Schwefeldioxyd im offenen oder verschlossenen Gefäß; ebenso erfolgt vollständige Reduktion durch Schwefeldioxyd und Bromkalium oder durch Kaliumjodid in kalter salzsaurer Lösung.

A. Stock und O. Guttman² berichteten über *Antimonwasserstoff und gelbes Antimon*. Der Antimonwasserstoff H_3Sb wurde dargestellt durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf eine pulverförmige Legierung von Antimon und Magnesium. Ein Volumen Wasser löst bei Zimmertemperatur $\frac{1}{5}$ Vol. H_3Sb . Die Lösung hält sich ziemlich lange, wenn das Wasser rein und luftfrei ist; bei Gegenwart von Luft erfolgt rasch Trübung, Braun- und Schwarzfärbung. Am besten löst H_3Sb sich in Schwefelkohlenstoff, von dem bei 0° 1 Volumen 250 Volumina des Gases aufnimmt. Sauerstoff reagiert mit Antimonwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur nach der Gleichung: $3H_3Sb + 3O = 2Sb + 2H_2O$. Flüssiger Antimonwasserstoff zerfällt bei Zimmertemperatur sehr schnell. In ein getrocknetes starkwandiges Kapillarrohr eingeschmolzen trübt sich die anfangs wasserklare Flüssigkeit sehr bald, und ein Antimonspiegel setzt sich an den Wandungen ab. Unvorsichtiges Einatmen des Antimonwasserstoffgases erzeugt Schwindel, Übelkeit und Kopfschmerz; auf Mäuse, Frösche u. s. w. wirkte es tödlich. Gelbes Antimon, eine Modifikation des gewöhnlichen Antimons, erhielten die Verf., indem sie bei -90° in flüssigen Antimonwasserstoff Luft oder Sauerstoff einleiteten. Es bilden sich dann Wasser und Antimon, welches bei der niederen Temperatur einen gelben Körper darstellte. Dieses gelbe Antimon ist die labile Form, nach einigen Stunden erfolgt Bräunung und Schwärzung, indem es in eine fernere Modifikation, das schwarze Antimon, übergeht. Letzteres bildet sich auch, wenn bei gewöhnlicher Temperatur wenig Antimonwasserstoff durch viel Luft oder Sauerstoff zersetzt wird. Die gelbe Modifikation ist in Schwefelkohlenstoff löslich. Die Verf. werden demnächst näher über diese beiden neuen Modifikationen des Antimons berichten.

Stibium sulfuratum aurantiacum, welches Spuren von schwefeliger und unterschwefliger Säure anfangs enthält, wird sehr oft

1. Ztschr. anorg. Chem. 1903, 387.

2. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 885.

bei längerer Aufbewahrung so zersetzt, daß sich neben den eben genannten Körpern noch andere Produkte, wie z. B. Antimontrisulfid und -trioxyd, gebildet haben. Ein so verunreinigtes Präparat kann man nach G. Grein¹ auf folgende Weise wiederherstellen: Man bringt das Präparat auf ein Filter und wäscht es so lange mit einer Mischung aus 1 Teil Weingeist und 4 Teilen destilliertem Wasser aus, bis das Ablaufende nicht mehr sauer reagiert, mit Calciumsulfatlösung keine Trübung hervorruft und gegen Silbernitrat sich reaktionslos verhält. Zum Auswaschen kann reines Wasser deshalb nicht verwendet werden, weil der Goldschwefel immer auf demselben schwimmen und dadurch eine gründliche Reinigung vereitelt werden würde. Der Weingeist verdichtet das Pulver zu einer bequem auswaschbaren Masse. Nach dieser Behandlung presse man zwischen Leinen aus und trockne sofort unter Licht- und Luftabschluß bei gelinder Wärme. Will man stets ein tadelloses Präparat vorrätig haben, so wende man dieses Verfahren alle halbe Jahre an.

Zur Bestimmung des freien Schwefels im Goldschwefel, der für Gummifabriken als rote Farbe gebraucht wird, und dessen Gehalt an freiem Schwefel für die Vulkanisation bekannt sein muß, sollte nach C. O. Weber die Extraktion mit Schwefelkohlenstoff ungeeignet sein, weil unter dem Einflusse des Lösungsmittels Antimonpentasulfid in mehr oder weniger erheblicher Menge in Trisulfid und freien Schwefel gespalten werde. Nach den Versuchen von W. Esch und Fr. Balla² ist dies jedoch nicht in vollem Umfange der Fall. Bei Verwendung von ganz reinem Schwefelkohlenstoff, der durch doppelte Destillation über einem Gemisch aus Bleioxyd, Bleistaub und Quecksilber gereinigt war und einen an Chloroform erinnernden Geruch zeigte, konnte ein derartiger Einfluß nicht festgestellt werden. Dagegen wurde bei einem Versuche mit gewöhnlichem, käuflichem, unangenehm riechendem Schwefelkohlenstoff 0,27 % Schwefel zu viel gefunden. Man muß also ganz reinen Schwefelkohlenstoff zur Extraktion verwenden. Versuche mit Aceton und Benzol als Extraktionsmittel ergaben die Unbrauchbarkeit dieser Lösungsmittel, weil sie von Goldschwefel so fest gehalten werden, daß beim Trocknen desselben merkliche Zersetzungen unvermeidlich sind.

Wismut.

Beiträge zur Kenntnis der Wismutreaktionen; von C. Reichard³.

Wismutoxychlorid und -bromid. Wismutoxychlorid, durch Versetzen von Wismutchlorid mit Wasser erhalten, soll kristallwasserhaltig sein und sein Kristallwasser bei 100° abgeben. W. Herz⁴ erhielt jedoch wasserfreies Wismutoxychlorid dadurch, daß er Wis-

1. Pharm. Ztg. 1904, 126.

2. Chem.-Ztg. 1904, 595.

3. Ebenda 1024.

4. Ztschr. anorg. Chem. 1903, 846.

mutchlorid durch Wasser zersetzte, den Niederschlag nach dem Absitzen absaugte, auswusch und im Vakuumexsikkator stehen ließ. Das staubtrockene Pulver ist rein weiß. Wismutoxychlorid wird im Lichte allmählich an der Oberfläche dunkel, im Dunkeln bleibt es rein weiß. Wismutoxybromid BiOBr , analog erhalten, ist ein weißes Pulver mit einem Stich ins Gelbliche; es dunkelt gleichfalls im Lichte.

Unverträglichkeit von Alkalijodiden und Wismutsalzen; von Henri Debono¹. Übergießt man Wismutsubnitrat mit einer Jodkaliumlösung, so beobachtet man nach dem Umschütteln die Abscheidung eines orangegelben Niederschlages, während die überstehende Flüssigkeit gelb gefärbt ist. Fügt man zu der Mischung Salzsäure hinzu in einer Verdünnung, wie sie der Magensaft zeigt (2 ‰), so färbt sich der Niederschlag dunkler und die Flüssigkeit wird bräunlich gelb. Beim Schütteln dieses Gemisches mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform zeigt sich die Gegenwart von freiem Jod. Ein ähnlicher Vorgang wird sich im Organismus abspielen, wenn Wismutsalze und Alkalijodide neben einander dargereicht werden, und das freie Jod wird unter Umständen eine sehr nachteilige Wirkung ausüben können. Wird auch eine derartige Therapie nicht gerade häufig Anwendung finden, so glaubt der Verf. doch, davor warnen zu sollen. Durch Zusatz von Glycerin wird die beschriebene Wechselwirkung zwischen Wismutsalzen, Alkalijodiden und Salzsäure nicht aufgehoben, durch Sirupus gummosus wird sie wohl verzögert, aber nicht aufgehoben. Am vorteilhaftesten erscheint noch ein Zusatz von Natriumbikarbonat.

Bor.

Verfahren zur raschen Bestimmung der Borsäure. Nach Vergleich der bisher vorgeschlagenen Verfahren zur volumetrischen Bestimmung der Borsäure kam M. F. Schaak² zu dem Schluß, daß die Verwendung von Methylorange als Indikator zur Feststellung des Punktes, bei welchem alle Borsäure in einer Boratlösung freigesetzt ist, und der darauf folgende Zusatz von Glycerin für die Titration der Säure bei Anwesenheit von Phenolphthalein rasche und zuverlässige Resultate in allen Fällen gibt, wenn die zu titrierende Lösung frei von störenden Substanzen ist. Zu etwa 50 ccm = 1–2 g Borax werden z. B. 1–2 Tropfen Methylorange-lösung und soviel Normalsäure hinzugegeben, bis alle Borsäure freigemacht ist und die Lösung mit dem Indikator sauer reagiert. Bei Anwesenheit eines Karbonats muß die Lösung kurze Zeit am Rückflußkühler erhitzt werden, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Die abgekühlte Lösung wird gegen Methylorange vollkommen neutralisiert, alsdann werden neutrales Glycerin zu $\frac{1}{3}$ des Endvolumens der Lösung und etwa $\frac{1}{2}$ ccm Phenolphthaleinlösung zugegeben und

1. Bull. de Pharm. du Sud-Est 1904, 25.

2. Journ. Soc. Chem. Ind. 1904, XXIII, 699; d. Pharm. Ztg. 1904, 917.

die Titration mit kohlensäurefreiem Normalalkali beendigt. Die Berechnung geschieht nach der Gleichung: $B_2O_3 + 2NaOH = 2NaBO_2 + H_2O$. In Wasser unlösliche Borate sind vorher in verdünnter Salzsäure, kalt oder am Rückflußkühler zu lösen. Diese Methode gibt bei Anwesenheit von Aluminium oder Eisensalzen ungenaue Resultate. Erstere würden als Borsäure berechnet werden und die Eisensalze, wenn in beträchtlicher Menge vorhanden, die Farbenreaktion des Indikators verdecken. Verf. fand, daß durch Zusatz von Baryumkarbonat im Überschuß zu der Lösung von freier Borsäure mit Aluminium- und Eisensalzen die beiden letzteren gefällt und durch Filtration entfernt werden. Nur ein kleiner Teil der freien Borsäure reagiert mit Baryumkarbonat, das gelöste Baryumkarbonat muß dann durch Säurezusatz zerlegt werden. Man verfährt wie folgt: Eine angemessene, gewogene Menge der Substanz wird in einer Flasche mit überschüssiger Salzsäure am Rückflußkühler bis zur Lösung erhitzt, abgekühlt, auf ein bestimmtes Volumen gebracht und filtriert. 100 ccm des Filtrats, repräsentierend 2—4 g Substanz, werden mit Alkali fast neutral gegen Methylorange gemacht, 2—3 g Baryumkarbonat hinzugesetzt, die Lösung auf dem Wasserbad $\frac{1}{2}$ Stunde erwärmt, gekühlt, auf 200 ccm verdünnt und filtriert. Die von den störenden Substanzen so befreite Lösung ist dann nach dem zuerst genannten Verfahren zu titrieren. Diese Methode eignet sich besonders für die schnelle Bestimmung der Kalkborate, wie Colemanit und Pandermit. Soll die Borsäure vor der Titration von allen anderen Substanzen frei sein, so empfiehlt Verf. Destillation mit Methylalkohol; das Methylborat zersetzt sich in Kontakt mit Wasser sofort in seine Komponenten. Die Mineralsäuren in dem Methylalkoholdestillat können mit Alkali vor der Titration der Borsäure in Gegenwart von Glycerin unter Anwendung von Methylorange oder Kongorot neutralisiert werden; durch Betupfen von Kongorotreagenspapier lassen sich noch 0,1 ccm $\frac{1}{2}$ N-Säure in 100 ccm Methylalkohol nachweisen. Organische Säuren, welche störend wirken würden, können leicht von der Substanz ausgeschlossen, die Kohlensäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure vor der Destillation entfernt werden.

F. Mylius und A. Meusser¹ berichteten über die *Bestimmung der Borsäure als Phosphat*. Die direkte analytische Bestimmung der Borsäure gilt noch immer als schwierig, in der Technik wird sie nach Möglichkeit vermieden. Es liegt der Gedanke nahe bei dem schwachen Säurecharakter der Borsäure, sie in ein Säurederivat überzuführen. Ein solches ist die Borphosphorsäure BPO_4 , welche man wohl als das gemeinsame Anhydrid von Borsäure und Phosphorsäure betrachten und als Borylphosphat $\begin{matrix} BO \\ PO_3 \end{matrix} > O$ bezeichnen kann. Die Überführung der Borsäure in Borylphosphat für den Zweck der quantitativen Analyse ist möglich, wenn es gelingt: 1. die Borsäure im alkoholischen Destillate völlig vor Verlusten bei dem

1. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 397.

Eindampfen zu schützen und 2. das Borylphosphat in wägbarer Form zu isolieren. Den Verf. zufolge kann die erste Forderung dadurch erfüllt werden, daß man dem alkoholisch-wässrigen Destillate der Borsäure vor dem Eindampfen außer der Phosphorsäure einen Überschuß von Ammoniak beimischt, durch welchen der Borsäureester verseift wird. Die zweite Forderung bedeutet, daß das beim Erhitzen des Rückstandes auftretende Borylphosphat von den überschüssigen Massen der Phosphorsäure und des Ammoniaks getrennt werden muß. Es gelingt nun durch stundenlanges Erwärmen des Abdampfrückstandes auf 400° in einem Strome von Wasserdampf, das Borylphosphat von den Verunreinigungen zu befreien, so daß es als BPO_4 zur Wägung gebracht werden kann. Über die beste Technik der Ausführung dieses Verfahrens werden die Verf. noch berichten.

Kohlenstoff.

Zur schnellen und genauen volumetrischen Bestimmung der Kohlensäure verfährt man nach Th. Macara¹ auf folgende Weise: Der Zersetzungskolben für das Karbonat wird mit dem Karbonat und kohlensäurefreiem Wasser beschickt. Der doppelt durchbohrte Stopfen trägt einen Einlauftrichter und ein U-förmig gebogenes Rohr, das die entwickelte Kohlensäure in einen mit kalt gesättigter Ätzbarytlösung und Phenolphthalein beschickten Kolben überführt. Dieser zweite Kolben trägt noch einen Sicherheitsaufsatz, dessen Schleife durch Ätzbarytlösung abgesperrt ist. Man läßt durch den Tropftrichter Säure in den ersten Kolben, kocht auf und läßt die entweichende Kohlensäure unter kräftigem Schwenken durch die Ätzbarytlösung aufnehmen, löst dann die Verbindung mit dem U-Rohr und gibt nun durch das Einleitungsrohr so viel verdünnte Salzsäure (1:5) zu, daß die freie Alkalität eben verschwindet, fügt nochmals 2—3 ccm Ätzbarytlösung zu, schüttelt zur Absorption etwa frei gewordener Kohlensäure, spült jetzt auch die Lauge aus der Schleife in den Kolben und neutralisiert genau mit $\frac{1}{10}$ N-HCl, worauf man das gebildete Baryumkarbonat mit Methylorange als Indikator weitertitriert.

Zur Untersuchung flüssiger Kohlensäure; von Rudolf Woy². Verf. machte darauf aufmerksam, daß man nach seinen Erfahrungen, falls es gilt den Gehalt flüssiger Kohlensäure an CO_2 zu bestimmen, das nach ganz kurzem Öffnen des Ventils entweichende Gas untersuchen und in ihm den Gehalt an CO_2 bestimmen muß. Der gefundene Wert wird mit großer Annäherung den richtigen Durchschnittswert des Flascheninhaltes an CO_2 geben. Keinesfalls ist es aber bei flüssiger Kohlensäure, sobald sie nicht sehr hochprozentig ist, richtig, erst die Flasche teilweise zu entleeren und dann die Gasproben zu nehmen, wie es z. B. Thomas getan hat. Dieser

1. The Analyst 29, 152; d. Chem. Centralbl. 1904, II, 155.

2. Ztschr. f. öffentl. Chem. 1904, 295.

Wert kann unter Umständen ganz willkürlich sein und zu großen Irrtümern hinsichtlich des CO_2 -Gehaltes der Füllung führen. Ein sprungweises Fallen des Luftgehaltes, wie es Lange erwartete, trat, wie Verf. zahlenmäßig nachweist, nicht ein. Die Abnahme ist vielmehr eine verhältnismäßig sehr gleichmäßige und zwar derart, daß erst etwa das letzte Drittel des Flascheninhaltes über 99 % CO_2 enthält. Für die Verwertung der flüssigen Kohlensäure, namentlich für die Herstellung künstlicher Mineralwässer, ergibt sich der wichtige Schluß, daß nur möglichst ganz luftfreie Kohlensäure, mindestens aber 99 %ige genommen werden sollte, da schon bei einem Gehalt von 4–5 % durch Kalilauge nichtabsorbierbarer Gase, etwa das erste Fünftel des Flascheninhaltes mit noch wesentlich niedrigem CO_2 -Gehalte die Flasche verläßt.

Über die Einwirkung von Hypochloriten auf Schwefelkohlenstoff hat J. C. Ritsema¹ berichtet. In der Literatur hat er nur gefunden, daß Unterchlorigsäureanhydrid mit Schwefelkohlenstoff sich in Phosgengas und Thionylchlorid nach der Gleichung: $\text{CS}_2 + 3\text{Cl}_2\text{O} = \text{COCl}_2 + 2\text{SOCl}_2$ umsetzt. Ganz anders wirkt Chlorkalkbrei; die Reaktion mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff ist so energisch, daß unter Sieden des Schwefelkohlenstoffs die Temperatur fast auf 70° steigen kann. Die Untersuchung hat ergeben, daß hierbei der Schwefelkohlenstoff durch den Chlorkalk zu Schwefelsäure und Kohlensäure oxydiert wird und Calciumchlorid außerdem entsteht. In gleicher Weise wirken auch Chlorkalk- und Alkalihypochloritlösungen, nur daß infolge der größeren Verdünnung die Temperatur nicht so hoch steigt. Eigentümlich ist, daß die Reaktion in Gegenwart von Wasser und bei überschüssiger Base vor sich geht; ist letztere nicht vorhanden, so geht die Zersetzung nur sehr langsam von statten, und es entwickelt sich Chlor durch Einwirkung der entstandenen Schwefelsäure auf das noch unzersetzte Hypochlorit. Läßt man die Reaktionsgemische einige Wochen stehen, oder erhitzt man sie auf dem Wasserbade, so bilden sich gelbe, grüne bis dunkelblaue, scheinbar schwefelhaltige Verbindungen; Zusatz von Säuren bewirkt Zersetzung derselben unter Schwefelwasserstoffentwicklung.

Silicium.

Über den qualitativen Nachweis der Kieselsäure; von J. Petersen². Die von K. Daniel³ zum Nachweis der Kieselsäure empfohlene Methode modifizierte Verf. in folgender Weise: In einen kleinen Platintiegel von 20 mm Durchmesser und 27 mm Höhe wird die Substanz mit einer passenden Menge Kryolith, Magnesit und Schwefelsäure gebracht; darauf wird der Platintiegel, der mit einem Henkel aus Platindraht versehen ist, in ein Reagensrohr von 22 mm Durchmesser hineingesenkt und ein mit einem Glasstab

1. Pharm. Weekbl. 1904, 986.

2. Ztschr. f. analyt. Chem. 1904, 619.

3. Dieser Bericht 207.

versehener Korkstopfen angebracht. Der Glasstab ist derartig durch den Korkstopfen geführt, daß das untere Ende sich eben oberhalb des Tiegels befindet. Das Reagensrohr und der Glasstab sind beide mit einer Kollodiumlösung, die 2 Vol.-% Ricinusöl enthält, überzogen. Wegen der Gegenwart der Kollodiumhaut kann man jedoch nicht über freier Flamme erhitzen, es verläuft aber die Reaktion schon bei einer Temperatur von 50–60° in weniger als 5 Minuten. Man hängt das Reagensglas deshalb in ein Becherglas mit Wasser und erhitzt letzteres bis auf 60°. Auf diese Weise gelang es Verf. in Substanzen mit bis $\frac{1}{2}$ % Kieselsäure-Gehalt die Kieselsäure nachzuweisen, wenn er $\frac{1}{2}$ g Substanz in Arbeit nahm.

b. Metalle und deren anorganische Verbindungen.

Natrium, Kalium, Ammonium.

Verfahren zur Darstellung von Alkalimetalloxyden. D. P.-P. 147 933. Kalium oder Natrium wird mit Kalium- bzw. Natriumperoxyd zusammengemahlen und das erhaltene pulverförmige Gemisch unter Ausschluß von Luft oder in einer indifferenten Gasgemischatmosphäre durch Berührung mit einem glühenden Eisendraht zur Entzündung gebracht. Das Gemenge erhitzt sich dann ohne weitere Wärmezufuhr bis zum Schmelzen und man erhält fast reines Alkalimetalloxyd¹.

Über die gleichzeitige Darstellung von Alkalichloraten und Zinkchlorid nach dem Verfahren von K. J. Bayer haben L. Friedrich, Ed. Mallet und Ph. A. Guye² eingehende Versuche angestellt. Das bisherige chemische Verfahren hatte bekanntlich den großen Übelstand, daß 5 Sechstel des angewandten Chlors durch Bildung eines sekundären, fast wertlosen Produktes (Calciumchlorids) vollständig verloren gingen. Die elektrochemische Methode umging scheinbar diese Klippe; aber bei genauer Prüfung sieht man, daß auch da auf 1 Mol. gebildetes Chlorat 5 Mol. des angewendeten Chlorides wiedergewonnen werden. Dabei bleibt aber das Chlor wenigstens der Fabrikation erhalten. Das Bayerische Verfahren ergibt nun ein sekundäres Produkt, das mit einigem Nutzen verkäuflich ist. Das Prinzip ist folgendes: Behandelt man in einer Alkalichloridlösung verteiltes Zinkoxyd mit einem Chlorstrom und erhitzt die entstandene Flüssigkeit, so erhält man ein Lösungsgemisch aus Alkalichlorat und Zinkchlorid, aus dem nach Eindampfen das Chlorat auskristallisiert und ein sehr reines Zinkchlorid erhalten wird, das bei dem starken Bedarfe an Zinkchlorid gut verkäuflich ist. Die Verf. kommen zu nachstehenden Schlußfolgerungen: Das Bayersche Verfahren läßt die Darstellung der Chlorate auf chemischem Wege zu, indem es die bei anderen Ver-

1. Pharm. Centralh. 1904, 261.

2. Chem.-Ztg. 1904, 763.

fahren verloren gehenden Chlormengen zur Darstellung einer marktfähigen Verbindung verwertet. Die Oxydation der Alkalichloride, besonders des Natriumchlorides zu Chlorat geschieht mit einer Ausbeute, die höher sein kann als jene, die nach der chemischen Formel zu erwarten ist, und zwar infolge einer hydrolytischen Dissociation des Zinkchlorides. Die Abscheidung des kristallisierten Chlorates aus der Zinkchloridlösung vollzieht sich mit einem Verluste von etwa 4 %, wenn man die Lösungen unter vermindertem Drucke eindampft. Die Raffinierung des rohen Chlorates läßt sich durch eine einzige Umkristallisierung ausführen. Die Mutterlaugen von der Kristallisation enthalten keine anderen Verunreinigungen als Chlorat und Natriumchlorid. Die erforderliche Abscheidung des Chlorates, wenn man geschmolzenes Zinkchlorid darstellen will, kann leicht und mit wenig Kosten erfolgen, indem man entweder mit Salzsäure behandelt oder mit Zink oder Eisenoxydulverbindungen reduziert.

Die Prüfung von Bromsalzen behandelte H. Enell¹. Verf. fand, daß bei allen zur Untersuchung herangezogenen Präparaten der Verbrauch von Silbernitrat geringer war, als der theoretisch berechnete, obgleich letzterer beinahe von allen Pharmakopöen bei ihrer Berechnung angenommen wird, wenn sie einen Gehalt von ca. 1—2 % Chlorid zulassen. Es dürften in der Hauptsache bisher noch nicht näher bestimmte organische Körper sein, welche den fraglichen Bromsalzen anhaften und die vom Verf. gefundenen Differenzen hervorrufen, da der Chlorgehalt derselben verschwindend gering war. Verf. hält es deshalb für angebracht, daß die Pharmakopöen bei der Prüfung von Bromsalzen den geforderten Verbrauch von Silbernitrat auf den theoretisch berechneten herabsetzen. Eine Prüfung mittels Erhitzens im Reagensglase scheint dagegen sehr angebracht. Der dabei entstehende brenzliche Geruch muß zugelassen werden, doch dürfte eine größere Veränderung der Farbe der Salze, wie sie von Enell mehrfach beobachtet wurde, zu beanstanden sein. Als Identitätsreaktion auf Bromsalze läßt sich nach Enell deren Verhalten zu Kupfersulfatlösung heranziehen, welche durch dieselben violettbraun bis schmutzigbraun gefärbt wird.

Perborax und die Einwirkung von Borsäure auf Alkaliperoxyde. Läßt man Borsäure auf Natriumsuperoxyd einwirken, so entsteht nach Jaubert² ein Körper der Formel $B_4O_5Na_2 \cdot 10H_2O$, den Verf. Perborax nennt. Beim Umkristallisieren nimmt derselbe an Sauerstoffgehalt zu, bis schließlich eine Verbindung $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ erzielt ist, wie man sie auch durch Sättigung der Hälfte des Natriums im Perborax mit einer Mineralsäure erhält. Dieses Perborat hat die Eigenschaft, mit kaltem Wasser ohne jeden Säurezusatz Wasserstoffsuperoxyd zu entwickeln. Durch Schwefelsäure wird es in Borsäure und Wasserstoffsuperoxyd zerlegt.

Verfahren zur Darstellung von Natriumoxyd. D. R.-P. 148784.

1. Pharm. Ztg. 1904, 576.

2. Chem.-Ztg. 1904, 1174.

Die Reduktion von Natriumperoxyd durch Erhitzen mit metallischem Natrium wird ganz wesentlich erleichtert durch Zusatz von wenig Ätznatron oder Ätzkali, sodaß das Natriumoxyd sehr leicht rein, nur mit etwas Ätznatron oder Ätzkali vermischt, erhalten wird, während auch die Apparate geschont werden, da die Reduktion bei niedriger Temperatur vor sich geht¹.

Zur Schwefelbestimmung mittels Natriumperoxyd; von A. Neumann und J. Meinertz². Das Verfahren von Hoehnel-Glaser, modifiziert durch v. Asboth, zur Schwefelbestimmung gibt oft schlechte Schmelzen. Folgende Abänderung erwies sich als sehr vorteilhaft: 1 g Substanz (z. B. Kasein) wird mit 5 g Kaliumnatriumkarbonat und 2½ g Natriumperoxyd in einem Nickeltiegel von etwa 100 cm³ Inhalt innig vermengt und über einer kleinen Gasflamme ungefähr 1 Stunde lang erhitzt, bis die Mischung völlig zusammengesintert ist. Nach kurzer Abkühlung (etwa 5 Minuten) werden wieder 2½ g Peroxyd zugesetzt, dann wird mit kleiner Flamme noch einmal etwa 1 Stunde erwärmt, und zwar bis sich die Hauptmenge verflüssigt hat. Nun entfernt man den Brenner, fügt noch 2 g Peroxyd hinzu und glüht ca. ¼ Stunde. Der Tiegel bleibt dauernd bedeckt. Die erkaltete Schmelze ist von grünlich-grauer Farbe. Sie wird im Tiegel mit Wasser übergossen und bedeckt mit kleiner Flamme bis zur Lösung erhitzt. Die Flüssigkeit wird in ein Becherglas gespült, mit bromhaltiger Salzsäure vorsichtig sauer gemacht, und nun auf dem Wasserbade einige Zeit erhitzt. Die grünliche Flüssigkeit ist klar und kann sofort mit Chlorbaryum gefällt werden. Die Anwendung der Gasflamme beeinflusst die Resultate nicht.

Natriumperoxyd in der qualitativen organischen Analyse; ein einfacher Ersatz der Lassaigneschen Stickstoffprobe; von v. Konek³. Verf. hat das Natriumperoxyd mit gutem Erfolge bei der qualitativen Prüfung organischer Substanzen verwendet, indem er die Substanz in einem Nickel- oder Stahliegel mit Natriumperoxyd mischt, dann den Deckel aufschraubt, durch eine Öffnung darin ein Stüchchen glühenden Drahtes hineinwirft, was die Zündung einleitet. Leichtflüssige Verbindungen läßt er durch Natriumperoxyd aufsaugen und gibt, falls notwendig, noch eine Kleinigkeit einer kohlenstoffreichen Substanz hinzu. Die Verbrennung geht absolut gefahrlos vor sich, auch bei explosiven Körpern. Interessant ist, daß die Mononitrokörper der aromatischen Reihe erst durch Zündung verpuffen, Dinitro- schon nach längerem Schütteln, Trinitro- sofort bei kräftigem Vermischen. Von besonderem Wert hat sich diese Probe für den Stickstoffnachweis bewiesen, der ja sonst oft besondere Schwierigkeiten bereitet. Phosphor und Schwefel beeinträchtigen die Reaktion nicht und lassen sich gleichfalls direkt nachweisen, während die Halogene in die höheren Oxydationsformen übergeführt werden. Da sie in diesem Zustand dieselbe Reaktion mit den be-

1. Pharm. Centralh. 1904, 539.
Bd. 43, 37.

2. Ztschr. f. physiol. Chem.
3. Ztschr. f. angew. Chem. 1904, 771.

kannten Reagentien geben wie Nitrate, muß man sie erst zerstören, indem man sie entweder mit Jodkalium oder Schwefliger Säure reduziert. In 2 weiteren Abhandlungen beschrieb Konek¹ die Anwendung des Verfahrens für die quantitative Bestimmung von Phosphor, Schwefel und Kohlenstoff, wobei als hauptsächliche Vorsichtsmaßregel die feinste Zerteilung (Beutellung) der zu untersuchenden Substanz sich als nötig erweist. Während Phosphor und Schwefel direkt in der resultierenden Lösung bestimmt werden, zieht Verf., obwohl die Kohlensäure resp. das kohlensaure Natron sich gleichfalls derart bestimmen lassen, es doch vor mit einer eingestellten Chlorbaryumlösung die Kohlensäure auszufällen und dann das überschüssige Baryum als Baryumsulfat zu bestimmen.

Quantitative Bestimmung von organischem Stickstoff mit Natriumperoxyd; von v. Konek und Zöhls². In Fortsetzung vorstehender Versuche wiesen die Verf. darauf hin, daß die quantitative Stickstoffbestimmung nach ihrem Verfahren vorläufig nur dann möglich ist, wenn der Stickstoff in geringer Menge und in aliphatischer Verbindung vorhanden ist.

Über Liquor Natrii hypochlorosi (Ergänzungsbuch); von Th. Meinecke³. Verf. machte darauf aufmerksam, daß bei der Darstellung des Liquor Natrii hypochlorosi nach der im Ergänzungsbuch der Pharmakopöe-Kommission des Deutschen Apothekervereins angegebenen Vorschrift ein Präparat sich ergeben muß, welches in 1000 Teilen wenigstens 8,33 Teile Chlor enthält. Soll, wie bei der Gehaltsbestimmung angegeben ist, das Präparat in 1000 Teilen 5 Teile Chlor enthalten, so müßten die bei der Darstellung erhaltenen 600 Teile Liquor Natrii hypochlorosi mit Wasser auf 1000 Teile ergänzt werden.

Zur Löslichkeit des Natriumbromides in Weingeist machte J. D. Riedel⁴ darauf aufmerksam, daß sich in dem Deutschen Arzneibuch ein irrtümliches Lösungsverhältnis dieses Salzes in Weingeist angegeben findet. Vollständig wasserfreies Salz bedarf 9,2 Teile und ein solches mit 5 % Feuchtigkeit, die zulässig sind, 9 Teile 90 volumproz. Weingeist zur Lösung, während das Arzneibuch von 5 Teilen Weingeist als genügende Lösungsmenge spricht. In letzterer Menge löst sich aber nur das kristallwasserhaltige Natriumbromid. Da das Arzneibuch ein 95 %iges Salz verlangt und das kristallisierte nur 74,1 % wasserfreies Natriumbromid enthält, so ist das angegebene Lösungsverhältnis ein unrichtiges.

Über die Zersetzung von kristallisiertem Natriumthiosulfat durch Hitze; von A. Jacques⁵. Allmähliches Erhitzen des Salzes bewirkt ein Schmelzen desselben bei 45° in seinem Kristallwasser, welches bei Erhöhung der Temperatur bis 215° entweicht, weiter bei 220° Zersetzung, wobei Schwefel frei wird. Beim raschen Erhitzen des Thiosulfates in einer Probierröhre findet an den heißen

1. Ztschr. f. angew. Chem. 1904, 886 u. 888.

2. Ebenda 1098.

3. Apoth.-Ztg. 1904, 954.

4. Ebenda 37.

5. Chem. News 1903, 295.

Wänden eine Zersetzung unter Bildung von Schwefelwasserstoff bei gleichzeitigem Entweichen von Wasserdämpfen aus der Masse statt. Bei dieser Zersetzung bewirken der naszierende Schwefel und das dabei gebildete Natriumsulfit eine Spaltung des Wassers, indem sich Schwefelwasserstoff und Natriumsulfat bildet. Der Rückstand enthält Schwefel, Natriumsulfit und -sulfat. Da hierbei kein Schwefeldioxyd auftritt, so scheint die Anwesenheit von Natriumsulfit nötig zu sein, anderenfalls würde der freie Sauerstoff des Wassers mit dem Schwefel dessen Dioxyd bilden und dieses auf den Schwefelwasserstoff zersetzend einwirken.

Die Prüfung des Natriumphosphats auf Schwefelsäure nach dem D. A.-B. IV läßt, wie A. Hoffmann¹ experimentell bewiesen hat, insofern an Genauigkeit zu wünschen übrig, als die Arzneibuchvorschrift die Grenze des zulässigen Sulfatgehaltes nicht genügend präzisiert. Will das Arzneibuch nur ein Natriumphosphat mit weniger als ca. 3 % Sulfatgehalt zulassen, so muß nach Verf. die Prüfungsvorschrift ungefähr folgenden Wortlaut bekommen: »10 ccm der Lösung (1 : 20) mit 3 ccm Salpetersäure und 5 Tropfen Baryumnitratlösung versetzt, dürfen innerhalb 3 Minuten nicht getrübt werden«. Soll ein Natriumphosphat mit höherem Sulfatgehalt gestattet sein, so hat bei gleicher Baryumnitratmenge der Salpetersäurezusatz entsprechend vermehrt, im umgekehrten Falle vermindert zu werden.

Über *Liquor Natrii arsenicici* (Ergänzungsbuch) mit Berücksichtigung der analogen Präparate ausländischer Pharmakopöen; von C. Wulff².

Vorkommen von anormal zusammengesetztem Borax. L. Spiegel³ fand, daß eine Probe von Borax, die er aus einer Fabrik bezogen hatte, nach dem Schmelzen bei der Titration weniger Säure verbrauchte, als erwartet werden mußte. Die genaue Analyse ergab denn auch, daß die Zusammensetzung der Probe derjenigen des Natriumtriborats entsprach. Sein Vorkommen entgeht wohl meist der Beobachtung, weil es bei der Lösung in Wasser für gewöhnlich in Biborat und Tetraborat sich umsetzt. Verf. stellte genaue Versuche an, unter welchen Bedingungen das Triborat aus Lösungen auskristallisiert. Außer anderen wurden 114,6 g kristallisierter Borax und 21 g Borsäureanhydrid in 200 ccm heißem Wasser gelöst und in 3 Teilen bis zu verschiedenen Graden der Konsistenz eingedampft: a) bis zum dünnflüssigen Sirup, b) bis zur Zähigkeit, c) noch stärker. Die beim Erkalten gebildeten Kristallkrusten wurden durch Pressen zwischen Filtrierpapier von der anhaftenden Mutterlauge befreit und verbrauchten nach der Entwässerung:

Substanz	Normalsäure	Berechnet für $\text{Na}_2\text{O}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O}_3\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O}_4\text{B}_2\text{O}_5$
a) 0,3410 g	2,285 ccm	3,376 2,51 1,99
b) 0,2772 g	1,97 ccm	2,74 2,04 1,62
c) 0,2040 g	1,85 ccm	2,02 1,50 1,19

1. Pharm. Ztg. 1904, 569.

2. Apoth.-Ztg. 1904, 1010.

3. Chem.-Ztg. 1904, 750.

Aus wässerigen Lösungen, die neben Biborat noch überschüssige Borsäure enthalten, kann also das Triborat auskristallisieren, und der erwähnte Fall zeigt, daß das Triborat auch im Handel erscheinen kann, wenn es auch nur äußerst selten der Fall sein wird. Unter Umständen kann jedoch bei Analysen, bei denen aus dem Borsäuregehalte die Menge des Natriumborates bestimmt wird, ein Fehler gemacht werden, der bei wasserfreiem Salz etwa 10 % beträgt, bei wasserhaltigem Salze aber noch größer werden kann, wenn der Kristallwassergehalt der beiden Verbindungen ein verschiedener ist, was jedoch noch nicht festgestellt werden konnte. Hierzu bemerkte A. Weinschenk¹, der als Mitarbeiter genannt worden war, daß er den Beweis für die Existenz des Triborats erst dann als erbracht ansehen könne, wenn die kristallographische Untersuchung ergeben habe, daß nicht Gemische aus Biborat und Tetraborat, eventuell auch freier Borsäure in den beschriebenen Fraktionen vorliegen. Dem entgegenstehe Spiegel, daß der Nachweis einer Verbindung auch ohne kristallographische Messung erbracht werden kann. Er hält durch seine Untersuchungen für festgestellt, daß unter Umständen makroskopisch einheitliche Kristallisationen von der Zusammensetzung des Triborates entstehen. Die Annahme, daß Biborat und Tetraborat in äquimolekularen Verhältnissen aus den verwendeten Lösungen auskristallisieren könnten, hält er bei der großen Verschiedenheit der Löslichkeit dieser beiden Verbindungen für ausgeschlossen. Das Existenzgebiet des Triborats, das ein sehr beschränktes zu sein scheint, muß durch physikalisch-chemische Untersuchungen festgelegt werden. Da diese aber außerhalb seines Arbeitsgebietes lägen, wolle er durch seine Veröffentlichung nur den Anstoß dazu gegeben haben. Endlich seien auch eine Anzahl von Kristallen der Triboratraktion für die kristallographische Untersuchung aufgehoben worden, allerdings nur, um eine vollständige Charakteristik der Verbindung zu veranlassen.

Über natürliche Sodaablagerungen in Ägypten; von V. S. Bryant².

Stark mit Sulfat verfälschte Soda kommt nach Dufour³ neuerdings im französischen Handel vor, und zwar fand Verf. zwischen 40 und 70 %, in einem Falle sogar 87 % Sulfat im Natriumkarbonat. Es wird sich empfehlen, auch die Soda des deutschen Handels, die selbstredend geringe Mengen Sulfat immer enthalten wird, auf derartige weitgehende Fälschung zu prüfen. Nach Dufour geschieht das am besten mit Hilfe von Eisessigsäure, welche das Karbonat löst bzw. umsetzt, das Sulfat aber nicht angreift.

Zum Nachweis von Natriumkarbonat im Bikarbonat und anderen Natriumsalzen eignet sich nach C. Reichard⁴ das Verhalten des Karbonats zu pikrinsaurem Natrium. Das Natriumkarbonat besitzt nämlich die anderen Natriumsalzen nicht zukom-

1. Chem.-Ztg. 1904, 802.

2. Ztschr. f. angew. Chem. 1904, I, 213.

3. L'Union pharm. 1904, No. 3; d. Pharm. Ztg. 1904, 293.

4. Ztschr. f. anal. Chem. 1904, 43, 269.

mende Eigenschaft, Natriumpikrat aus seinen Lösungen auszuscheiden. Diese Ausscheidung erfolgt sowohl, wenn eine Lösung von Natriumkarbonat zu einer solchen von Natriumpikrat hinzugefügt wird, als auch umgekehrt. Selbst 1 %ige Lösungen werden noch getrübt, während 10 %ige Natriumpikratlösungen gallertartig erstarren. Die Ausscheidungen des Natriumpikrats durch Natriumkarbonat erfolgen stets allmählich und auch in Lösungen, welche andere Natriumsalze enthalten. Nachgewiesen wurde letzteres an Lösungen des Natriumphosphats und Natriumsulfats sowie an Natriumbikarbonat und Natronhydrat. Das Verhalten des Natriumkarbonats gegen pikrinsaures Natrium erscheint daher geeignet zum Nachweis des ersteren Salzes in Lösungen, welche außerdem noch andere Natriumsalze enthalten. Zugleich dürfte die Reaktion als Identitätsreaktion für die Anwesenheit von pikrinsauerm Natrium verwendbar sein.

Darstellung von festem überkohlensaurem Natrium. D. R.-P. 144 746. Flüssiges oder festes Kohlensäureanhydrid wird mit kristallisiertem Natriumperoxyhydrat gemischt, wobei Kohlensäure etwas im Überschuß vorhanden sein muß. Man erhält so eine teigartige Masse aus reinem überkohlensaurem Natrium, die sofort kristallinisch erstarrt und nur getrocknet zu werden braucht¹.

Zur Prüfung von Liquor Natrii silicici Ph. G. IV auf freies Alkali. Nach Vorschrift des D. A.-B. IV. soll das Natronwasserglas beim Verreiben mit gleichen Teilen Weingeist ein körniges Salz ausscheiden, die davon abfiltrierte Flüssigkeit soll rotes Lackmuspapier nicht bläuen. Eine breiige oder schmierige Ausscheidung würde auf kieselensäurearmes Wasserglas deuten, eine alkalische Reaktion der abfiltrierten Flüssigkeit soll die Abwesenheit von Ätznatron bzw. Natriumkarbonat anzeigen. Es hat sich gezeigt, daß die Wasserglaslösungen des Handels mit Weingeist meistens eine körnige Abscheidung geben, das Filtrat aber auf Lackmus alkalisch reagiert, während Kurkumapapier nicht dadurch verändert wird. Es wird angenommen, daß die Bläuung des Lackmuspapiers auf einen geringen Gehalt von Bisilikat zurückzuführen ist, das sich bei der Darstellung des Präparats nicht ganz ausschließen läßt. Quantitative Bestimmungen haben erwiesen, daß tatsächlich kiesel-säurereiche Lösungen vorlagen; die Kieselsäure betrug stets mehr als das Dreifache des Natrons. Da es dem Arzneibuche in erster Linie auf ein von Ätznatron freies Wasserglas anzukommen scheint, da Ätznatron die Haut ätzt, und daher Wasserglas mit freiem Alkali zu Verbänden unbrauchbar ist, so wird empfohlen, die Prüfung der Reaktion des Filtrats vom Alkoholniederschlage nicht mit Lackmuspapier, sondern mit Kurkumapapier vorzunehmen².

Bestimmung des Kali in Böden und Aschen. J. Hasenbäumer³ gab eine bedeutende Vereinfachung der Bestimmung an. Nach dem bisherigen Verfahren mußten aus der salzsauren Lösung

1. Pharm. Centralh. 1904, 21.
Ztg. 1904, 87.

2. J. D. Riedels Bericht; d. Apoth.-
3. Chem.-Ztg. 1904, 210.

des Bodens die Schwefelsäure mit Baryumchlorid und dann die übrigen Stoffe im Filtrate mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat gefällt werden. Dabei wird gewöhnlich ein derartig starker Niederschlag erhalten, daß eine quantitative Auswaschung kaum durchführbar ist. Die Eigenschaft, Kali zu absorbieren, verliert der Niederschlag durch Erhitzen auf 200° C. Man dampft also die salzsaure Lösung des Bodens in einer Porzellanschale ein, nimmt mit Wasser auf, führt in eine Platinschale über, setzt Ammoniakflüssigkeit und Ammoniumkarbonatlösung zu und dampft zur Trockne. Den Rückstand erhitzt man über einem Pilzbrenner ganz schwach, bis die Ammoniumsalze verjagt und die organischen Substanzen zerstört sind. Der Glührückstand wird einige Zeit mit heißem Wasser behandelt, filtriert, das Filtrat nach dem Ansäuern mittels Salzsäure mit Überchlorsäure oder mit Platinchlorid gefällt. Enthält die Substanz viel Schwefelsäure, wie Flugaschen oder Superphosphate, so muß der Kalifällung noch eine Fällung mit Baryumchlorid vorausgehen. Die Methode gibt übereinstimmende Resultate mit der bisherigen.

Zur *kolorimetrischen Bestimmung des Kaliums* in Bodenaus-zügen und Rieselwässern empfiehlt Hill¹ folgendes Verfahren: 50 ccm der zu prüfenden Lösung werden mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure zur Trockne gedampft und gegläht, bis die Masse weiß ist, der Rückstand mit heißem Wasser aufgenommen, mit ein paar Tropfen Salzsäure angesäuert und ein Überschuß von Chlor-platinsäure zugesetzt. Dann wird die Lösung zu einem dicken Brei eingedampft und mit 80 % Alkohol versetzt. Der Niederschlag wird mit 80 % Alkohol gut ausgewaschen, dann in siedendem Wasser gelöst, abgekühlt und auf ein bestimmtes Volumen auf-gefüllt. 50 ccm dieser Lösung bringt man in einen Kolorimeter-cylinder, setzt 3 ccm einer Zinnchlorürlösung, die durch Kochen von 75 g granuliertem Zinn mit 400 ccm konzentrierter Salzsäure erhalten und in einer gut verschlossenen Flasche über einem Stück Zinn aufgehoben wird, hinzu und vergleicht die entstehende Gelb-färbung mit derjenigen einer titrierten Lösung von Kaliumchlor-platinat. Zu diesem Zwecke löst man 0,518 g des Salzes in Wasser und füllt auf 100 ccm auf. Zum Gebrauche verdünnt man 1 ccm der Lösung auf 100 ccm; dann enthält 1 ccm der ver-dünnten Lösung 0,00001 g Kaliumoxyd.

Eine neue Methode zur *Bestimmung des Kaliums* von N. Ta-rugi² gründet sich auf die Umsetzung zwischen Kaliumsulfat und Natriumpersulfat nach der Gleichung: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{K}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{Na}_2\text{SO}_4$, bei der das wenig lösliche Kaliumpersulfat sich fast vollständig abscheidet. Die zu untersuchende Kaliumsalz-lösung wird mit einem gemessenen Volumen titrierter Natrium-persulfatlösung im Überschuß versetzt und die Mischung mehrmals geschüttelt. Nach 3—4 Stunden — das Kaliumpersulfat bildet eine fest am Boden haftende kristallinische Kruste — nimmt man

1. Chem.-Ztg. 1903, Rep. 266.

2. Ebenda 1904, 187.

einen gemessenen Teil der über der Kruste stehenden Flüssigkeit und titriert darin das überschüssige Natriumpersulfat, indem man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, 20 Minuten zur Zersetzung des Persulfats am Rückflußkühler kocht und dann die gebildete Schwefelsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit $\frac{1}{10}$ N-Natronlauge bestimmt.

Zur Darstellung einer farblosen alkoholischen Kalilauge für Fettanalysen hatte Waller empfohlen, rektifizierten Alkohol bis zur deutlichen Färbung mit Kaliumpermanganat zu versetzen und dann zu rektifizieren. M. Kitt¹ fand, daß der ohne Kaliumpermanganat-Zusatz destillierte Alkohol nach Entfernung der ersten Anteile, die durch Ätzkali gelb gefärbt wurden, ebenfalls eine farblose, gut haltbare alkoholische Kalilauge ergab. Die Gelbfärbung des Alkohols durch Kalilauge scheint auf die Einwirkung der Kalilauge auf den im Alkohol enthaltenen Aldehyd zurückzuführen zu sein, dessen Menge im Alkohol jedenfalls durch das Kaliumpermanganat noch vermehrt wird.

Zur Herstellung haltbarer alkoholischer Kalilauge verfährt man nach Herm. Thiele und R. Mark² folgendermaßen: Die für die gewünschte Menge $\frac{1}{3}$ N-Lauge berechnete Menge reinsten Kaliumsulfats Kahlbaum (43,5 g pro l) und etwa die $1\frac{1}{2}$ fache Menge des berechneten Barythydrats Kahlbaum (110—120 g pro l) werden in einer Platin- oder Porzellanschale gut durchgemischt und mit 100 ccm Wasser pro l übergossen. Die Schale samt Inhalt wird gewogen und 10—15 Minuten unter beständigem Umrühren gekocht. Nach dem Erkalten wird das verdampfte Wasser ergänzt. Den Inhalt der Schale bringt man in eine größere Flasche, spült mit Alkohol, von dem man 800 ccm für jedes gewünschte Liter abgemessen hat, nach, gibt den Rest des Alkohols gleichfalls in die Flasche und setzt noch 100 ccm Wasser pro l zu. Nun wird die Flasche verschlossen und gut umgeschüttelt. Nachdem sich der überschüssige Baryt und das Baryumsulfat zu Boden gesetzt haben, fügt man 3—4 ccm einer konzentrierten Kaliumsulfatlösung zu, um den in 80 %igem Alkohol nicht vollständig unlöslichen Baryt auszufällen, schüttelt abermals um und läßt absetzen. Von der Flüssigkeit prüft man eine Probe mittelst Schwefelsäure auf Abwesenheit von Baryt. Die Lösung wird nach vollständiger Klärung abgehoben und stellt die gewünschte Lauge von annähernd richtigem Titer dar. Eine so bereitete Lösung war auch nach drei Monaten noch klar und farblos. — Die Verff. glauben, daß das Kalihydrat durch wechselnde Verunreinigungen der einzelnen Stücke zur Bräunung alkoholischer Laugen Veranlassung geben.

Über die Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumchlorat; von A. Kolb und E. Davidson³. Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumchlorat in Gegenwart von Jodkalium ist der atmosphäri-

1. Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 11, 173; d. Pharm. Ztg. 1904, 770.
2. Ztschr. f. öffentl. Chem. 1904, 886. 3. Ztschr. f. angew. Chem. 1904, 1885.

sche Sauerstoff und insbesondere der in den verwendeten Flüssigkeiten gelöste Sauerstoff von außerordentlicher Bedeutung, indem er eine Oxydation des Jodwasserstoffs bewirkt, die durch freies Jod eine Beschleunigung erfährt und zu falschen Resultaten führt. Diese Fehlerquelle wird vermieden, wenn die Einwirkung in einer sauerstofffreien Atmosphäre vor sich geht, und die verwendeten Flüssigkeiten sauerstofffrei sind. Die Reaktion erreicht bei gewöhnlicher Temperatur nur in Gegenwart eines ziemlich großen Überschusses an freier Salzsäure nach relativ kurzer Zeit ein Ende, sodaß sie zur quantitativen Bestimmung des Chlorats dienen kann. Die Verwendung von Kadmiumjodid an Stelle von Jodkalium bietet keine besonderen Vorteile, Aluminiumjodid und Quecksilberjodid können als Ersatz nicht in Frage kommen. Eine Beschleunigung der Reaktion ist durch die Anwesenheit von Antimonchlorür oder Cerosulfat nicht konstatiert worden. Eine Verzögerung erleidet die Reaktion durch Zusatz von Wasser. Die erwähnte oxydierende Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs scheint nur bei nicht dissoziiertem Jodwasserstoff zur Geltung zu kommen, da derselbe nach den Versuchsbedingungen sich jedenfalls in diesem Zustande im Reaktionsgemisch befindet. Sobald man durch Zusatz von Wasser die Dissoziation begünstigt, geht diese Oxydation sehr zurück. Ihre Ansicht über den inneren Verlauf der Reaktion halten die Verff. noch zurück, da sie die Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumchlorat noch weiter verfolgen wollen und zwar insbesondere bei bestimmten Temperaturen.

Kaliumperkarbonat zur Gewinnung von Sauerstoff und Wasserstoffperoxydlösung; von Pio Lami¹. Wird eine bei Zimmertemperatur hergestellte gesättigte Lösung von Kaliumperkarbonat der Elektrolyse unterworfen, so trübt sich die anfangs klare Flüssigkeit zunächst milchig und scheidet schließlich nach längerer Einwirkung des Stromes in der Kälte ein weißes Pulver von Kaliumperkarbonat ab. Während dieses Perkarbonat im trockenen Zustand bei gewöhnlicher Temperatur keine Zersetzung erleidet, zerfällt es bei der Erwärmung auf 200° in Sauerstoff, Kohlendioxyd und Kaliumkarbonat nach folgender Gleichung: $K_2C_2O_6 = O + CO_2 + K_2CO_3$. In Wasser gelöst, zersetzt es sich bereits bei niedriger Temperatur in Bikarbonat und Sauerstoff: $2K_2C_2O_6 + 2H_2O = 4KHCO_3 + O_2$. Es gestatten somit diese beiden Reaktionen die leichte Gewinnung eines regelmäßigen Stromes von gasförmigem Sauerstoff, und andererseits kann durch Versetzen der wässerigen Perkarbonatlösung mit Schwefelsäure ebenso leicht eine wässrige Lösung von Wasserstoffperoxyd erhalten werden: $K_2C_2O_6 + SO_4H_2 = K_2SO_4 + 2CO_2 + H_2O_2$. Zum Zwecke der Reinigung des meist mit Karbonat und Bikarbonat gemengten käuflichen Kaliumperkarbonats behandelt man es mit einer Kaliumhydroxydlösung, trennt das hierbei als schwer lösliche Verbindung zurückbleibende Perkarbonat durch Filtration und wäscht es mit

1. Bollet. Chim. Farmac. Fasc. 8, 269.

verdünntem Weingeist wiederholt aus, um das anhaftende Alkali zu entfernen.

Verfahren zur Darstellung von Ammoniumnitrat aus Alkalinitrat und Ammoniumsulfat. D. R. P. 149 026. Man hat auf 132 Teile (entsprechend einem Molekül) Ammoniumsulfat 190 Teile oder mehr (einem Molekül würden 170 Teile entsprechen) Natriumnitrat zu verwenden, um die bei Anwendung von nur molekularen Mengen beider Ausgangsmaterialien auftretende Bildung von Ammoniumdoppelsalzen einzuschränken und damit die Ausbeute an Ammoniumnitrat zu erhöhen. Unter diesen Verhältnissen wird alles Ammoniumsulfat bis auf höchstens 2 % zersetzt, während sich beim Arbeiten mit molekularen Mengen etwa 20 % der Zersetzung entzogen¹.

Calcium, Baryum, Strontium.

Über eine titrimetrische Bestimmung der Erdalkalimetalle; von E. Rupp und A. Bergdolt². Verff. empfehlen für die Bestimmung von Calcium, Baryum und Strontium in der Weise zu verfahren, daß man die betreffenden Lösungen ammoniakalisch macht, in der Siedehitze mit einer bestimmten Menge oxalsaurem Ammon versetzt, kurze Zeit kocht, nach dem Erkalten auf ein bestimmtes Volumen auffüllt und im Filtrate die vorhandene Menge Oxalat durch Titration mit Permanganat bestimmt. Aus der Differenz der zugesetzten und bei der Titration gefundenen Menge Oxalat ergibt sich die vorhandene Menge Erdalkali. Bei der Bestimmung des Oxalatüberschusses setzt man zweckmäßig in jedem Falle 2—3 g Mangansulfat hinzu, um durch vorhandene Chloride etwa entstehende Störungen zu vermeiden.

Versuche, die A. Coehn und W. Kettenbeil³ zur *elektrolytischen Trennung der Erdalkalimetalle* anstellten, führten im wesentlichen zu folgenden Ergebnissen: Die elektrolytische Abscheidung der Erdalkalimetalle an Quecksilberkathoden erfolgt bei Spannungen, die sich um mehrere Zehntel Volt von einander unterscheiden. Elektrolysiert man eine gemischte Chloridlösung von Erdalkalimetallen unterhalb der für das höher sich entladende Metall geltenden Spannung, so läßt sich eine Trennung dieser Metalle durch Amalgambildung ausführen. Die Versuche bewiesen die Anwendbarkeit der Methode für die Trennungen Baryum-Strontium, Baryum-Calcium, Strontium-Calcium.

Gasometrische Bestimmungsmethode des Calciums, Baryums, Strontiums und Kaliums; von E. Riegler⁴. Calcium. Das Prinzip der gasometrischen Calciumbestimmung beruht auf folgenden zwei Reaktionen: 1. Lösliche Calciumsalze bilden mit Jodsäure Calciumjodat $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2$, das in Wasser sehr wenig, in verdünntem Alkohol unlöslich ist. 1. Calciumjodat, mit einer Lösung

1. Pharm. Centralh. 1904, 593.
3. Ztschr. anorg. Chem. 1904, 88, 198.

2. Arch. d. Pharmac. 1904, 450.
4. Ztschr. analyt. Chem. 1904, 48, 205.

von Hydrazinsulfat zusammengebracht, entwickelt Stickstoff: $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2 + 3\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HJ} + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{N}_2$. Man kann demnach aus dem Volumen des in einer Meßröhre aufgesammelten Stickstoffes das entsprechende Gewicht Calciumoxyd berechnen. — Verf. gab eine Tabelle zur Umrechnung des abgelesenen Volumen Stickstoff auf Gewicht. Baryum- und Strontiumbestimmung sind im Prinzip genau so. Es entspricht 1 mg Stickstoff 1,821 mg BaO bzw. 1,23 mg SrO. Kaliumbestimmung. Das Prinzip der gasometrischen Methode beruht auf der Eigenschaft des Kaliumplatinchlorids mit Jodsäure im Überschuß zusammengebracht Kaliumtrijodat zu bilden, welches in verdünntem Alkohol unlöslich ist: $\text{K}_2\text{PtCl}_6 + 6\text{HJO}_3 = 2\text{KH}_2(\text{JO}_3)_3 + \text{H}_2\text{PtCl}_6$. Kaliumtrijodat mit einer Lösung von Hydrazinsulfat zusammengebracht entwickelt Stickstoff: $2\text{KH}_2(\text{JO}_3)_3 + 9\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{HJ} + 18\text{H}_2\text{O} + 9\text{N}_2$. 1 mg Stickstoff entspricht 1,922 mg K_2PtCl_6 oder 0,3726 mg K_2O .

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Calciums; von L. Legler¹. Der Verf. wendete bei der Bestimmung des Calciums, namentlich in Wasserproben, folgende Methode an: Die Ausfällung des Calciums erfolgt zunächst als Oxalat in ammoniakalischer Flüssigkeit. Nachdem man den Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und schwach geglüht hat — das Filter wird am besten getrennt vom Niederschlage verascht —, löst man den Glührückstand in Salzsäure, verjagt den Überschuß an letzterer durch Eindampfen auf dem Wasserbade und titriert das Chlor schließlich mittelst Silbernitratlösung, indem 1 mg Cl entspricht: 0,778 mg CaO bzw. 0,563 mg Ca. Obschon der Rückstand beim Eindampfen die freie Salzsäure sehr leicht abgibt, kann man denselben doch bei hohem Chlorgehalt ein zweites Mal zur Trockne bringen, nachdem man ihn zuvor mit etwas Wasser befeuchtet hat. Kleine Calciummengen, etwa bis zu 20 mg Calciumoxyd, lassen sich bequem mit einer Silbernitratlösung, von welcher 1 ccm = 1 mg Cl entspricht, bestimmen, für bedeutend größere Mengen benutzt man entweder einen entsprechenden Anteil der auf ein bestimmtes Volumen gebrachten Flüssigkeit oder von vornherein stärkere, etwa $\frac{1}{10}$ N-Silbernitratlösung.

Über die Bestimmung und Trennung von Calciumoxyd bei Gegenwart von Phosphorsäure; von K. K. Järvinen². Bei der Analyse von Calciumphosphat fand Verf. schlecht übereinstimmende Resultate. Es zeigte sich, daß sowohl viel Calciumoxyd in Lösung blieb, als auch erhebliche Mengen Phosphorsäure durch Okklusion von dem Calciumoxalat mitgerissen wurden. Durch folgendes Verfahren erhielt Verf. ziemlich gute Resultate. Zu der von Ammoniumsalzen möglichst freien Calciumphosphatlösung setzt man soviel Ammoniak, daß das Calciumphosphat eben beginnt auszufallen und löst die Fällung wieder in einem Tropfen Salzsäure. Die Lösung läßt man siedend heiß langsam in eine Mischung von

1. Pharm. Centralh. 1904, 567. 2. Ztschr. f. analyt. Chem. 1904, 559.

Ammoniumoxalat und Oxalsäure fließen. Das Calciumoxalat scheidet sich langsam in groben, im Licht sogar glänzenden Kristallen aus. Das Fälln wird beendet, indem man vorsichtig tropfenweise höchstens 1 %iges Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzufügt. Wenn man zu schnell Ammoniak hinzufügt, bildet sich eine sehr feine Nachfällung, die sehr leicht durchs Filter geht.

Wirksame Chlorkalklösung stellt man nach Carey und Muspratt¹ in der Weise her, daß man den Chlorkalk mit warmem Wasser, dessen Wärme 35° nicht übersteigt, durch ein feines Sieb reibt, kurze Zeit umrührt und dann ruhig absitzen läßt. Bei einer Temperatur von 35° ist keine Zersetzung des Chlorkalkes zu befürchten, andererseits lösen sich bei dieser Temperatur die wasserlöslichen Anteile der Chlorkalkes leicht.

Untersuchungen über den Gips; von Ch. Cloez². I. Brennen des Gipses: Nach den Versuchen des Verf. verloren 20 g Gips, die 15,813 g CaSO_4 und 4,186 g H_2O enthielten, nach 4stündigem Erhitzen auf 145° das gesamte Hydratwasser (nach 1 Stunde 2,334 g, nach 2 Stunden 3,344 g, nach 3 Stunden 3,892 g). Gips, der 2 Stunden lang auf 145° erhitzt worden war, zog bereits aus der Luft begierig Wasser an. Wasserfreier Gips ist ein vorzügliches Trockenmittel; er vermag u. a. 90 %igen Alkohol rasch auf 98 % zu bringen. In dem Augenblick, wo der Gips aus dem Ofen kommt, ist er wasserfrei, doch zieht er aus der Luft rasch eine gewisse Menge Wasser wieder an, die bei etwa 8 % ihre Grenze erreicht, ohne daß ein bestimmtes Hydrat dabei gebildet wird. In 1 Stunde absorbierte wasserfreier Gips bei 14–16° 3,70, in 2 Stunde 4,27, in 3½ Stunden 5,70, in 19 Stunden 7,57, in 27 Stunden 7,77, in 74 Stunden 7,93 % Wasser. II. Erhärten des Gipses: Man kann die Erhärtung des Gipses sehr gut in der Weise studieren, daß man Gips mit Wasser anrührt und den sich abspielenden Prozeß sodann mit dem Thermometer verfolgt. Rührt man wasserfreien Gips in die gleiche Menge Wasser ein, so beobachtet man, daß die Temperatur plötzlich um 14–22° steigt, nach etwa 10 Minuten um 4–6° wieder fällt, dann eine gewisse Zeit konstant bleibt, darauf von neuem steigt und zwar in der Regel noch höher, wie zu Beginn des Versuches, um endlich allmählich und ständig wieder zu fallen. Diese Erscheinungen sind unabhängig von der Menge Wasser, welche dem Gips zugesetzt wird. Phase I, d. i. die erste Temperaturerhöhung, entspricht in Übereinstimmung mit den Anschauungen von Le Chatelier der Hydratbildung, Phase II, d. i. die darauf folgende Temperaturerniedrigung, der Auflösung des gebildeten Hydrats, Phase III, d. i. die zweite Temperaturerhöhung, dem Erstarren der übersättigten Lösung. Phase I und II nimmt mit steigendem Wassergehalt des gebrannten Gipses ab und zwar tritt Phase I beim ge-

1. Journ. Soc. Chem. Ind. 22, 674.

2. Bull. de la Soc. chim de Paris (3) 29, 169.

wöhnlichen Gips mit 7,64 % Wasser, Phase II bereits bei einem Gips mit 7,20 % Wasser nicht mehr ein. Bei einem Gips mit 7,64 % Wasser gehen daher die Phasen I und II allmählich in die Phase III über. Phase I ist andererseits bei einem Wassergehalt von 7,20 % noch deutlich wahrnehmbar, woraus folgt, daß sie der Bildung eines Hydrats von der Zusammensetzung $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O} = 6,2 \%$ Wasser nicht zugeschrieben werden kann.

Über die Löslichkeit des Gipses in Kochsalzlösungen; von Ch. Cloez¹. Wird eine gesättigte Kochsalzlösung, die noch genügend festes Kochsalz enthält, um fernerhin gesättigt zu bleiben, mit einer gesättigten Gipslösung vermischt, so entsteht, wenn die Gipslösung mit destilliertem Wasser bereitet worden war, kein Niederschlag. Bringt man andererseits in eine gesättigte Gipslösung eine gewisse Menge Kochsalz und läßt die Lösung sodann freiwillig verdunsten, so scheidet sich zuerst reines Kochsalz ab, während Gips erst nach einiger, häufig sehr langer Zeit auszukristallisieren beginnt. Durch diese Beobachtung veranlaßt, bestimmte Verf. die Löslichkeit von Gips in Kochsalzlösung und fand, daß die Löslichkeit des Gipses mit der Konzentration der Kochsalzlösung zunimmt. Eine direkte Folge hiervon ist die Unmöglichkeit, Kochsalz und Gips durch Kristallisation völlig von einander zu trennen. Verf. konstatierte, daß das sogen. gereinigte, weiße Salz, welches zwecks Entfernung des im rohen Lagunenkochsalz enthaltenen Magnesiumsulfats mit Kalkwasser behandelt worden war, wegen der Löslichkeit des Gipses in Kochsalzlösungen bis zu 3,4 % CaSO_4 enthält. Das Auskristallisieren des Gipses aus den Salzteichen, was mit dem Vorhergesagten anscheinend im Widerspruch steht, ist auf die Gegenwart des Magnesiumsulfats zurückzuführen. Gips ist nämlich in einer Magnesiumsulfatlösung schwerer löslich, als in reinem Wasser; infolgedessen verringert sich die Löslichkeit des Gipses in der MgSO_4 -haltigen Kochsalzlösung mit zunehmender Konzentration derselben.

Strontiumferrat erhielten Eidmann und Moeser² durch Umsetzung einer Kaliumferratlösung mit einer gesättigten Strontiumbromidlösung als dunkelroten Niederschlag, welcher mit Strontiumbromidlösung, dann mit Alkohol und Äther nachgewaschen wurde. Wasser löst es nur wenig, zersetzt es aber rasch unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von Ferri- und Strontiumhydroxyd.

Magnesium.

Sind unsere Arsengegengifte immer arsenfrei?; von Kasimir Strzyzowski³. Verf. fand, daß Magnesiumoxyd bzw. Magnesiumhydrat recht häufig arsenhaltig ist. Von 41 aus verschiedenen Ländern bezogenen Proben enthielten 26 = 63,4 % Arsen, und zwar 0,1–5 mg As_2O_3 in 100 g. Letztere Menge konnte nur in

1. Bull. de la Soc. chim. de Paris (8) 29, 167.
chem. Ges. 1903, 2290.

2. Ber. d. D.
Münch. med. Wehschr. 1904, 1001.

Proben, die aus Paris und Mailand kamen, gefunden werden, die übrigen enthielten davon stets weniger. Von 10 deutschen Proben waren 4, von 6 englischen 5, von 5 französischen 4, von 3 italienischen 1, von 7 österreichischen 5 und von 10 schweizerischen Proben 7 arsenhaltig. Vom therapeutischen Standpunkte betrachtet, kann man sagen, daß dieser Arsengehalt eine schädliche Wirkung nicht ausüben vermag bei der Verabfolgung der *Magnesia* als Gegengift, weil das Arsen in dem Magnesiumoxyd nur in Form der schwerlöslichen Verbindung $Mg_3As_2O_8$ vorhanden sein kann. Anders dürfte sich dieser Sachverhalt aber für den Gerichtschemiker gestalten. Er wird von jetzt ab an die eventuelle Gegenwart von Arsen in dem Antidotum arsenici zu denken haben. Auf welche Weise das Arsen in dieses Arzneimittel gelangt, kann Verf. vorläufig nicht sagen. Es ist nicht unmöglich, daß es zum Teil vielleicht während des Glühens des Magnesiumkarbonats in gußeisernen arsenhaltigen Geschirren in das Oxyd gelangt. Plausibler erscheint jedoch die Annahme, daß auch hier wieder die rohe Schwefelsäure, welche zum Lösen des zur Magnesiumkarbonatfabrikation benutzten Dolomits verwandt wird, der eigentliche Arsenüberträger ist.

Einwirkung von Kohlensäure auf Magnesiumhydroxyd; von H. Monhaupt¹. Verf. hatte mehrere pulverförmige Präparate zu untersuchen, die als Magnesiumbikarbonat bezeichnet waren, sich bei der Prüfung indessen als einfache basische Karbonate erwiesen. Verf. nahm hieraus Veranlassung, die Einwirkung von Kohlensäure auf in Wasser suspendiertes Magnesiumhydroxyd zu studieren. Er folgert aus seinen Versuchen einerseits, daß die durch die Sättigung mit Kohlensäure erzielten Lösungen einen wechselnden Gehalt an Magnesiumoxyd aufweisen, andererseits, daß, unabhängig von der im Wasser verteilten Menge Magnesiumhydroxyd (wenigstens bis zu der vom Verf. als Maximum gewählten Menge von 31 g MgO in 1 l) ein Rückstand resultiert, der neben nur einem Karbonat, und zwar $MgCO_3$, $3H_2O$, noch einen unangegriffenen ziemlich konstanten Rest von durchschnittlich 3,7 % Magnesiumhydroxyd enthält.

Zur Chemie des Magnesiumsuperoxyds; von Ruff und Geisel². Verff. versetzten Magnesiumsulfat unter Zusatz von Natronlauge mit Wasserstoffsuperoxyd. Sie erhielten dabei einen schleimigen Niederschlag von der Zusammensetzung $Mg_3O_8 (= MgO + MgO_2)$. Reines MgO_2 wurde also nicht erhalten; es tritt vielmehr beim Trocknen des Niederschlages sofort Zersetzung unter Sauerstoffabgabe ein, die zunächst zu oben genannter Verbindung und nach und nach (nach 22 Tagen) zu einem Produkt von der nunmehr konstanten Zusammensetzung $MgO_2 \cdot 3MgO + H_2O$ führt. Beschleunigt wird die Sauerstoffabgabe durch Gegenwart von Wasser.

Darstellung von Magnesium- und Zinksuperoxyd auf elektrolytischem Wege. In den Anodenraum einer durch eine poröse Scheidewand getrennten Zelle bringt man eine wässrige Magnesium-

1. Chem.-Ztg. 1904, 868.

2. Ber. d. D. Chem. Ges. 1904, 37, 3688.

chloridlösung, die in 1 l etwa 200 g kristallisiertes Chlormagnesium enthält. Den Kathodenraum beschickt man mit einer Wasserstoffsuperoxydlösung, die ungefähr die gleiche Menge Chlormagnesium gelöst enthält, nachdem man etwaige freie Säure derselben durch die erforderliche Menge Magnesiumoxyd oder Magnesiumhydroxyd neutralisiert hat. Die Kathode besteht aus Platin, die Anode aus Kohle. Bei etwa 6—7 V. Klemmenspannung und der entsprechenden Stromstärke wird elektrolysiert. Es beginnt an der Kathode sofort eine reichliche Ausscheidung von Magnesiumsuperoxyd, welches sich leicht ablöst, in den Elektrolyten zurückfällt und dann gesammelt, gewaschen und bei mäßiger Wärme getrocknet werden kann. Die Vorgänge bei der elektrolytischen Gewinnung von Zinksuperoxyd sind analoge. Man elektrolysiert bei geringerer Stromspannung (2,5—3 V.), weil sonst Ausscheidungen von metallischem Zink auftreten und das Erzeugnis beeinträchtigen. Den schwächeren Stromspannungen entsprechend gehen auch die Niederschläge bedeutend langsamer vor sich als beim Magnesiumsuperoxyd. Man kann auf diese Weise sowohl Magnesium-, als auch Zinksuperoxyd mit einem Gehalt von 50—60 % erhalten. D. R.-P. 151 129. Dr. Fr. Hinz, Berlin¹.

Über die Löslichkeit des Magnesiumkarbonats stellte P. Soltzien² Versuche an, welche ergaben, daß Magnesiumkarbonat in Wasser stärker löslich ist, als gewöhnlich angenommen wird. Einfach kohlensaures Magnesium ist viel leichter löslich als Magnesiumhydrat und seine Lösung reagiert sogar auf Kurkuma alkalisch. Deswegen wird bei der Wasserreinigung der Zusatz von Kalk und Atznatron so bemessen, daß nicht nur die Doppelkarbonate in einfache umgewandelt, sondern auch dem einfachkohlensauren Magnesium die Kohlensäure vollständig entzogen wird. Eine konzentrierte Lösung von doppeltkohlensaurem Magnesium, erhalten durch Einleiten von Kohlensäure in Magnesiamilch, hinterließ beim Abdampfen 0,6 % kristallinisches wasserhaltiges Karbonat mit 0,147 % MgO. Beim halbstündigen Kochen der Lösung von doppeltkohlensaurem Magnesium am Rückflußkühler wurden 0,08 % Rückstand mit 0,0352 % MgO erhalten. Beim halbstündigen Kochen blieb unter diesen Umständen demnach eine 49,28° sogenannter »vorübergehender« aber noch nicht vorübergegangener Härte entsprechende Menge von einfachkohlensaurem Magnesium gelöst. Hieraus folgt auch, daß die Bestimmung dieser Härte durch direkte Titration genauer sein muß als die durch Titration vor und nach dem Kochen. Es wäre auch richtiger, statt »vorübergehender Härte« die Bezeichnung »Karbonathärte« einzuführen. Eine filtrierte Lösung von Magnesium hydricocarbonicum in Wasser (hergestellt in verschlossenem, möglichst voll gefülltem Gefäße, das kein Alkali abgibt), reagiert auf Kurkuma, Rosolsäure und Phenolphthalein alkalisch. An der Luft verliert sich durch Kohlensäureaufnahme die Phenolphthaleinreaktion; beim Erwärmen in der

1. Apoth.-Ztg. 1904, 315.

2. Pharm. Ztg. 1904, 218.

Platinschale tritt die Rotfärbung wieder auf. Eine Lösung von doppeltkohlensaurem Magnesium reagiert auf Phenolphthalein nicht, wohl aber auf Rosolsäure, Lackmus und Kurkuma alkalisch.

Zink, Cadmium.

Atmosphärische Korrosion des Zinkes; von G. Moody¹. Streifen von dünnem Zinkblech, 5 Monate lang der Atmosphäre ausgesetzt, bekleideten sich mit einer kristallinen Kruste von der Zusammensetzung ZnCO_3 , 3Zn(OH)_2 . Die Entstehung dieses basischen Karbonates kann als Beweis dafür angesehen werden, daß die atmosphärische Korrosion des Zinks nicht einer direkten Metall-oxydation, sondern einer Mitwirkung von Kohlensäure zugeschrieben werden muß. Diese Ansicht erhält eine Unterstützung durch das Verhalten von Zink in einer gesättigten Lösung von Kohlendioxyd. Das Metall löst sich unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von saurem Zinkkarbonat auf. Die Lösung wird beim Erhitzen oder beim Stehen an der Luft trübe und gibt beim freiwilligen Verdunsten ein mit obigem übereinstimmendes basisches Karbonat.

Prüfung von Zinkoxyd. Nach dem Deutschen Arzneibuche prüft man das Zinkoxyd auf eine Verunreinigung mit Kalk und Magnesia, indem man eine mit Essigsäure bewirkte Lösung mit Ammoniak im Überschusse versetzt und Ammoniumoxalat oder Natriumphosphat hinzufügt. Die Reaktion mit Natriumphosphat ist anerkannt gut, wenn man nach Jorissen² so arbeitet, daß man 1 g Zinkoxyd in 10 ccm 30 %iger Essigsäure auflöst, erkalten läßt, 20 ccm 10 %iger Ammoniakflüssigkeit hinzusetzt und schließlich die abgekühlte Flüssigkeit mit 2–3 ccm 5 %iger Natriumphosphatlösung versetzt. Die Flüssigkeit bleibt bei tatsächlich reinem Zinkoxyd klar, während sie bei der Verfälschung mit 1 % Magnesia in 15 Minuten trübe wird und den charakteristischen kristallinen Niederschlag fallen läßt.

Über die Darstellung von kristallisiertem Zink- und Cadmiumsulfid; von Georges Viard³. Leitet man dampfförmiges Chlorzink mit Hilfe eines Kohlensäurestromes über das Sulfid eines anderen Metalles, vor allem Zinnsulfür, so tritt doppelte Umsetzung und Bildung von kristallinischem Zinksulfid ein. Man verfährt in der Weise, daß man in ein Porzellanrohr zwei Schiffchen bringt, von denen das erste mit Chlorzink, das zweite mit Zinnsulfür gefüllt ist, durch die Röhre einen Kohlensäurestrom leitet, und sodann die beiden Schiffchen nach einander und zwar das Zinnsulfür zuerst, auf Rotglut erhitzt. Die Dämpfe des Chlorzinks setzen sich mit dem Zinnsulfür zu Zinksulfid und Zinnchlorür um, welch letzteres sich zusammen mit dem überschüssigen Chlorzink verflüchtigt. Das so erhaltene Zinksulfid bildet farblose bis blaßgelb gefärbte mikroskopische, prismatische Nadeln. Das Cadmiumsulfid

1. Chem.-Ztg. 1903, 1257.
381; d. Pharm. Centralh. 1904, 97.

2. Journ. de Pharmac. d'Anvers 1903,
3. Compt. rend. 136, 892.

entsteht auf analoge Weise; es bildet rotbraun bis orangegelb gefärbte Krystalle, die unter dem Mikroskop bald als Prismen, bald als hexagonale Blättchen erscheinen. Das Zinnsulfür kann, wenn auch weniger gut, durch Antimontrisulfid ersetzt werden.

Eine Verunreinigung von Zinksulfat mit Mangan hat D. B. Dott¹ in einer Probe nachgewiesen. Da Mangan ein Bestandteil vieler, vielleicht aller Zinkerze ist, und bei Reinigung des Zinksulfates Kaliumpermanganat oder das Verfahren von Prunier angewendet wird, so ist eine derartige Verunreinigung sehr leicht möglich.

Zur Darstellung von *Zincum boricum* d. h. eines basischen Zinkborats der Formel $Zn_2(B_4O_7)_2 \cdot (OH)_2$, empfiehlt E. Holdermann² folgendes Verfahren: 500 g Zinkvitriol (oder eine Lösung von etwa 115 g met. Zink in einer Mischung von 175 g konzentrierter Schwefelsäure und 2 l Wasser) werden in etwa 5–10 l Wasser gelöst und eine Lösung von 443,6 g Borax und 309 g 15 %ig. Natronlauge unter Umrühren zugesetzt, der entstandene Niederschlag auf einem Nutschfilter gesammelt und auf demselben mit Wasser bis zum Verschwinden der Sulfatreaktion ausgewaschen und nach dem Absaugen getrocknet.

Quecksilber.

Herstellung feinsten Emulsionen von Quecksilber. Nach vorliegender Erfindung werden Kolloide von Quecksilber u. s. w. in beständiger Form, auch als sehr konzentrierte Suspensionen erhalten. Man erreicht dieses Ergebnis durch Wahl richtiger Stromdichte und Spannung und durch Ersatz des Wassers durch geschmolzene Fette, Vaseline, Lanolin, Schweinefett, Talg, Unschlitt und dergl., die beim Abkühlen zu einer festen oder breiigen Masse erstarren. Behufs Herstellung feinsten Quecksilberemulsionen macht man das metallische Quecksilber zum negativen, einen Eisendraht zum positiven Pol, erzeugt den elektrischen Lichtbogen in geschmolzenem Vaseline und läßt ihn so lange wirken, bis die gewünschte Quecksilberkonzentration erreicht ist. Vom Quecksilber gehen dabei braune bis schwarze Wolken aus, die sich im Medium verteilen. Bei kleinen Stromdichten ist das Metall so fein verteilt, daß es mikroskopisch nicht mehr sichtbar ist; bei größeren Stromdichten werden die Teilchen eben unter dem Mikroskope sichtbar, sind aber immer noch sehr viel kleiner als die feinsten Teilchen der bisher bekannten Quecksilbersalben. Man kann auf diese Weise Quecksilberemulsionen herstellen, die 5–50 % Quecksilber enthalten. Die erstarrte Emulsion kann durch Zusammenschmelzen mit frischem Fett beliebig verdünnt werden. D. R.-P. 153 995 v. 25. Juni 1903. Von Dr. A. Schereschewsky, Wien³.

Anwendung von Magnesiumamalgam als Reduktionsmittel; von

1. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 148.

2. Arch. d. Pharm. 1904, 567.

3. Chem.-Ztg. 1904, 893.

T. Evans und W. C. Tetsch¹. Magnesiumpulver amalgamiert sich bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam mit Quecksilber; es tritt aber hierbei eine Wärmeentwicklung ein und dadurch wird dann der Prozeß beschleunigt. Im allgemeinen geht die Amalgamierung in einem erwärmten Mörser leicht von statten, und man kann so ein Magnesiumamalgam mit 5 und 10 % Magnesiumgehalt ohne Schwierigkeit herstellen. Diese Amalgame bilden in der Wärme eine dicke Flüssigkeit, nach dem Erkalten stellen sie eine feste, kristallinische Masse vor. Magnesiumamalgam ist ein sehr zweckmäßiges und verhältnismäßig wenig kostspieliges Reduktionsmittel für organische Verbindungen. Auf absoluten Äthylalkohol wirkt es bei gewöhnlicher Temperatur kaum ein, es reagiert aber sofort auf wasserhaltigen Äthylalkohol und vermag absoluten Alkohol vollkommen wasserfrei zu erhalten. Durch Einwirkung von 10 % igem Magnesiumamalgam auf eine konzentrierte Lösung von Nitrobenzol in Äthylalkohol wurden 95,66 % der berechneten Menge Azobenzol gewonnen.

Eine rasch ausführbare Methode zur Bestimmung von Quecksilber; von B. F. Howard². Das Verfahren, welches sich namentlich zur Bestimmung des Quecksilbergehaltes in Kalomel, Sublimat, Quecksilberoxyd, weißem Präzipitat und Quecksilbernitrat eignet, besteht darin, daß man 5 bis 8 g des zu prüfenden Präparats in einer Glasschale von etwa 100 ccm Inhalt mit unterphosphoriger Säure vom spez. Gew. 1,136 vorsichtig übergießt (etwa 5 ccm auf 1 g Substanz) und die Mischung unter Umrühren auf dem Wasserbade erwärmt. Nach etwa 15 Minuten ist das Quecksilber metallisch ausgeschieden. Man wäscht es durch Dekantieren mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther aus und wägt, nachdem es einige Minuten in einem evakuierten Exsikkator gestanden hat.

Zur Bestimmung kleiner Quecksilbermengen läßt sich nach Richards und Singer³ blankes Kupfer sehr gut verwenden. Rollen von Kupferdraht von etwa 1,5 mm Durchmesser werden in je 15 ccm der quecksilberhaltigen Lösung getaucht. Die metallische Oberfläche muß vorher sorgfältig poliert und mit Alkali, Säure und Wasser sukzessive gereinigt worden sein. Besser ist es, mit zwei Kupferspiralen zu arbeiten. Die erste nimmt nach etwa 4—5 Stunden die Hauptmenge des Quecksilbers und die zweite nach 20 Stunden den Rest auf. Hat sich das Quecksilber auf dem Kupfer abgesetzt, so werden die Rollen mit Wasser und Alkohol gewaschen und über Chlorkalzium getrocknet. Nach dem Wägen dieser amalgamierten Rolle wird im Wasserstoffstrom gelinde erhitzt und wieder gewogen. Der Gewichtsverlust gibt die Quecksilbermenge an. Am besten eignen sich zu dieser Bestimmungsmethode die Nitrats. Ist zu viel Schwefelsäure vorhanden, so können sich Mercurosulfate oder basische Sulfate bilden; ein Überschuß von Säure greift auch das Kupfer

1. Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, 26, 1158.

2. Brit. and Col. Drugg. 1904, 26.

3. The Journ. of the Am. Chem. Soc. XXVI, 1904, 800/2, d. Pharm. Ztg. 1904, 440.

an. Beim Erwärmen des mit Quecksilber amalgamierten Kupfers darf die Temperatur nicht viel über 350° steigen, sonst verflüchtigen sich Spuren von Kupfer. Rühren beschleunigt sehr die Abscheidung von Quecksilber, daher sind die Kupferrollen am besten rotierend.

*Über Kalomelol, Kalomelosalbe und Kalomelolpuder*¹. Kalomelol, ein von der v. Heydenschen Fabrik hergestellter kolloidaler Kalomel, ist ein weißgraues, feines Pulver, fast geschmack- und geruchlos, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, löslich in kaltem Wasser etwa 1:50; es löst sich ferner sowohl in nicht zu konzentrierten Salzlösungen, wie auch in Eiweißlösungen, Blutserum u. s. w. Seine Reaktion ist eine neutrale. Aus wässerigen Lösungen wird es durch Zusatz von Säuren ausgefällt, beim Neutralisieren aber wieder gelöst. Das Kalomelol ist frei von Sublimat und enthält 75% Kalomelol und 25% Eiweißstoffe. Die Kalomelosalbe, „*Unguentum Heyden*“, ist eine weißgraue Salbe von weicher Konsistenz. Sie enthält etwa 45% Kalomelol, wodurch die Salbe etwas an Geschmeidigkeit hinter der grauen Salbe zurücksteht. Versuche von A. Neisser und C. Siebert² ergaben, daß die Wirkung der Salbe bei Syphilis der milden Injektionen oder mäßiger gewöhnlicher Schmierkuren entspricht. Gewöhnlich ließ sich nach der fünften Einreibung Quecksilber im Harn nachweisen. Die Wirkung der reinen Kalomelosalbe läßt sich durch Zusatz von 2% sehr fein verteiltem Quecksilber steigern, ohne daß die für die Praxis so wichtige Eigenschaft: mangelnde Verfärbung der eingeriebenen Haut und Sauberkeit der Wäsche, verloren geht. Die neue von der Fabrik in den Handel gebrachte Salbe enthält diesen Quecksilberzusatz. Die tägliche Normaldosis ist 6 g. Versuche mit innerlicher Verabreichung von Kalomel an Tieren und Menschen zeigten fast stets Reizerscheinungen des Magens (Erbrechen) und des Darmes. Ebenso ergab die subkutane und intramuskuläre Injektion von Kalomelollösungen ein Resultat, das zu weiteren Versuchen nicht ermunterte; die Injektionen waren sehr schmerzhaft und hatten derbe, schmerzhaft infiltrierte im Gefolge. Dagegen zeigten sowohl Kalomelosalbe als auch das Kalomelol als Streupulver angewandt, eine prompte Wirkung auf lokale syphilitische Erscheinungen. Als Puder wird folgende Zusammensetzung empfohlen: Kalomelol 5,0, Zinc. oxyd., Amyl. aa 2,5. Vergleichende Versuche mit Sublimat, Kalomel und Kalomelol an Hunden ergaben folgendes: Sublimat wirkt so intensiv irritierend auf den Verdauungsstraktus, daß schon Dosen von 0,001 bis 0,002 g als Lösung dargereichtes und 0,005 g in fester Form mit dem Futter gegebene Sublimat pro Kilo Hund Erbrechen bewirken. — Kalomel, in Substanz mit dem Futter gegeben, bewirkt schon in Dosen von 0,031 g pro Kilo Hund Erbrechen, in Dosen von 0,07 g pro Kilo Hund schwere, langwierige Magendarmentzündung. — Kalomelol, in Substanz mit dem Futter gegeben, hat in Dosen unter 0,04 g pro Kilo Hund keine wesentliche Wirkung; in Dosen von 0,04 g bis 0,08 g

1. Apoth.-Ztg. 1904, 1002.

2. Med. Klin. 1905. No. 1.

pro Kilo Hund bewirkt es nur Durchfall ohne Erbrechen, ohne Beeinträchtigung des Appetits und ohne die langwierige bei Kalomel beobachtete Darmentzündung. Kalomelol wirkt also auf den Darm und noch ausgesprochener auf den Magen weit milder als Kalomel.

Die hämolytische Wirkung des Sublimats; von L. Detre und J. Sellei¹.

Eine empfindliche Reaktion zum Nachweis von Sublimat; von Moulin². Cazeneuve³ hat gefunden, daß Quecksilberniträt sowie organische Quecksilbersalze mit Diphenylkarbazid eine intensive Blaufärbung geben. Diese Reaktion tritt aber nicht ein bei Quecksilberchlorid sowie bei anderen Haloidsalzen des Quecksilbers; hier wird sie erst durch die Gegenwart von Natriumacetat oder -karbonat hervorgerufen. Zum Nachweise von Quecksilberchlorid mittels Diphenylkarbazid verfährt der Verfasser nun in der Weise, daß er einige Tropfen des Reagenses (2,0 g Diphenylkarbazid in 10 ccm Essigsäure gelöst und mit Alkohol auf 200 ccm aufgefüllt) zu der zu prüfenden Lösung gibt und umschüttelt: man beobachtet zunächst keine Färbung, auf Zusatz von etwas Natriumacetatlösung (1:10) tritt jedoch bei Gegenwart von Sublimat eine intensive Blaufärbung auf. Man kann an Stelle der Natriumacetatlösung auch eine Natriumkarbonatlösung anwenden, doch muß man diese vorsichtig und tropfenweise zusetzen, da, sobald sie im Überschuß zugefügt wird, eine Rotfärbung entsteht, welche die blaue Farbe beeinträchtigt. — Die Reaktion zeigt Sublimat in einer Lösung 1:1000000 noch sehr scharf an.

Volumetrische Bestimmung des Sublimats in den Sublimatpastillen; von Remo Corradi⁴. Zur volumetrischen Bestimmung des Sublimats in den Sublimatpastillen hat Rupp⁵ eine Methode angegeben, die darin besteht, daß man das Quecksilber durch metallisches Eisen niederschlägt, das Eisenoxydul mit Permanganat in Eisenoxyd umwandelt, gleichzeitig die färbende Substanz zerstört und das Eisen jodometrisch bestimmt. Diese Methode ist aber mühsam und zeitraubend. Cotta und Verf.⁶ haben die Rosesche Methode empfohlen, nämlich der Lösung der Sublimatpastillen Salzsäure und einen Überschuß von phosphoriger Säure zuzusetzen, 12 Stunden stehen zu lassen und aus dem Gewicht des entstandenen Quecksilberchlorürs die Menge des Quecksilberchlorids zu berechnen. Auch diese Methode ist keine einfache und bequeme. Die Methode von Howard (s. oben) erfordert viel Vorsicht und gibt keine genauen Resultate. Die beste gewichtsanalytische Bestimmung des Quecksilbers ist die als Quecksilbersulfid. Verf. schlägt nun eine einfache Methode vor, die auch in einem kleinen pharmazeutischen Laboratorium leicht ausgeführt werden kann und die auf der Reaktion des Sublimats auf Jodkalium beruht $\text{HgCl}_2 + 2\text{KJ} = \text{HgJ}_2 + 2\text{KCl}$. Das Quecksilberbijdodid, das sich bildet, löst sich in einem Über-

1. Berl. klin. Wochenschr. 1904, 805; Apoth.-Ztg. 1904, 573.

2. Répert. de Pharm. 1904, 261.

3. Dies. Bericht 1900, 263.

4. Bollet. Chemic. Farmaceut. Fasc. 12, 424.

5. Ebenda 1903, Fasc. 1.

6. Ebenda Fasc. 3.

schoß von Jodkalium zu einem Doppelsalz KJHgJ_2 . Man stellt sich eine 2% ige Jodkaliumlösung und eine 1% ige Sublimatlösung dar, mißt von letzterer 10 ccm in einen 50 ccm fassenden Kolben und läßt aus einer graduierten Pipette tropfenweise Jodkaliumlösung hineinfallen, schüttelt, bis der rötliche Niederschlag verschwunden ist oder besser, bis der letzte Tropfen die leichte Opaleszenz verschwinden macht. Gegen Ende der Operation muß man tüchtig schütteln und einige Zeit auf das Ende der Reaktion warten. Man weiß nun, wieviel Kubikzentimeter Jodkaliumlösung zu 10 ccm einer 1% igen Sublimatlösung nötig sind. — Nun gibt man in einen tarierten Kolben von 500 ccm 5 Sublimatpastillen, löst und füllt bis zur Marke auf. Hiervon nimmt man 10 ccm mit einer Pipette ab und untersucht wie vorher. Aus der Menge der verbrauchten Jodkaliumlösung ist der Gehalt an Sublimat nun leicht zu berechnen. Der Gehalt der Pastillen an Chlornatrium und Eosin oder Erythrosin stört die Reaktion nicht.

Die Löslichkeit des Quecksilberdibromides und die Ursache der Trübung seiner Lösung hat A. Larin¹ näher untersucht. Das Präparat läßt sich durch Auskristallisieren aus wässriger oder alkoholischer Lösung leicht rein in Form von Nadeln oder Prismen darstellen. In kaltem Wasser werden 0,8%, in kochendem 8—9% gelöst. Bei Zusatz von Bromkalium oder -natrium sowie Kochsalz ist die Löslichkeit sehr groß; in physiologischer Beziehung ist letzterer Zusatz vorzuziehen. Wird die Lösung derart bereitet, daß gleiche Gewichtsteile Quecksilberdibromid und Kochsalz mit sehr wenig Wasser gelöst werden, und dann erst verdünnt, so hat Verf. bei Konzentrationen von 1—29% im Verlaufe eines Jahres keine Trübung beobachten können. Der Grund einer Trübung liegt lediglich in dem Gehalte an Karbonaten des Calciums oder Natriums im Kochsalze oder im Ammoniakgehalte des destillierten Wassers. Letzteres ist vor dem Gebrauche auszukochen. Schon ein Gehalt von $\frac{1}{30000}$ an kohlensaurem Kalk im Wasser gab nach einigen Stunden einen weißen Niederschlag. Demnach ist absolute Reinheit der Lösungsmittel unerläßlich.

Die Löslichkeit des Quecksilberjodids in verschiedenen Ölen hat L. Soulard² festgestellt, um zu ermitteln, in welcher Konzentration das Präparat zu subkutanen Injektionen etwa angewendet werden könnte. Er stellte sich das Präparat selbst her und verwendete nur gänzlich trockne Proben, die erst fein mit Öl verrieben und dann mit größeren Mengen Öl im Wasserbade unter Umrühren eine Stunde lang erhitzt wurden. Dann ließ er erkalten, das Ungelöste gut absetzen, filtrierte nach 24 Stunden und bestimmte die Menge des gelösten Quecksilberjodids. Nach den so gewonnenen Zahlen lösen Rizinusöl 1,9%, Hydrarg. bijod. rubr., Mandelöl 0,39%, Olivenöl 0,45%, Nußöl 1,29%, Arachisöl 0,52%, Leinöl 1,23%,

1. Farmaz. Journ. 1904, 42, 597.

2. Journ. de Pharm. et Chim. 1904, XIX, No. 2; d. Pharm. Ztg. 1904, 108.

Hanfsamenöl 0,58 %, Bucheckernöl 0,38 %, Eieröl 0,81 %, Lebertran 0,545 %, Rindsklauenöl 0,55 %, Vaseline 0,26 % und Harzöl 0,41 %. Also nur in Rizinusöl, Nußöl und Leinöl löst sich das Quecksilberjodid zu mehr als 1 %. Die Löslichkeit wird aber ganz bedeutend gesteigert, wenn man Jodkalium zusetzt. Es wurden dabei folgende Zahlen ermittelt:

Es lösen	je 100 ccm		
	Olivenöl	Nußöl	Rizinusöl
HgJ ₂ , KJ	8,70 g HgJ ₂	5,10 g HgJ ₂	14,3 g HgJ ₂
HgJ ₂ , 2KJ	4,20 g "	6,65 g "	—
HgJ ₂ , NaJ	4,04 g "	5,40 g "	16,2 g "
HgJ ₂ , 2NaJ	4,80 g "	6,60 g "	—
HgJ ₂ , NH ₄ J	1,70 g "	1,80 g "	—
HgJ ₂ , 2NH ₄ J	1,80 g "	2,10 g "	—

Die Rizinusöllösungen waren so dick, daß nur von zwei derselben nach langem Absetzen u. s. w. der Gehalt des gelösten Quecksilberjodids bestimmt werden konnte.

N. Tarugi¹ studierte die Wirkung der *Persulfate auf Quecksilber*. Metallisches Quecksilber wird sowohl von alkalischer, wie von angesäuerter Lösung der Persulfate, besonders des Ammoniumpersulfates angegriffen. Bringt man Quecksilber mit festem Ammoniumpersulfat zusammen und fügt konzentrierte Ammoniaklösung hinzu, so ist die Reaktion so heftig, daß sich die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzen kann. Läßt man die Temperatur nicht über 60° steigen, so setzen sich aus der nach beendeter Reaktion vom überschüssigen Metalle abgegossenen Flüssigkeit weiße Nadelchen eines ammoniakalischen Ammoniummerkuropersulfates (NH₄) HgS₂O₈, 2NH₃ ab. Diese Nadelchen werden von Wasser zersetzt im Sinne der Gleichung: (NH₄) HgS₂O₈, 2NH₃ + H₂O = (NH₄) HgSO₅ + (NH₄)₂SO₄. Ob das amorphe Salz wirklich genau der Formel NH₄HgSO₅ entspricht, ist noch nicht zweifelsfrei entschieden.

Aluminium.

Einwirkung von Säuren und Alkalien auf Aluminium und Zink. Nach neueren Untersuchungen von W. Smith² bietet Aluminium unter 50° C. (nicht über 50—55° C.) der Salpetersäure solchen Widerstand, daß es sowohl zum Transport, wie zur Aufbewahrung statt Glasballons und irdenen Gefäßen benutzt werden könnte, wenn sein Preis dies erlaubte. Am besten eignen sich Kästen von reinem Aluminiumblech mit Holzfassung. Auch für Behälter für Haushaltungswasser und zum Auffangen des Regenwassers zieht Verfasser das Aluminium vor. Es hält z. B. länger

1. Chem.-Ztg. 1903, Rep. 263.

2. Journ. Soc. of Chem. Ind. Vol. XXIII, 1904, 475/7; d. Pharm. Ztg. 1904, 535.

als Zink. Bei Verwendung des Aluminiums zu Koch- und Küchengeräten dagegen wird Vorsicht empfohlen.

Zimalium ist nach Murmann¹ eine neue Legierung von Aluminium, Magnesium und Zink. Das spez. Gewicht ist 2,65 bis 2,75, im Guß 2,68 gegen 2,64 beim Aluminium. Es ist härter und eignet sich besser zur Bearbeitung. Eine weichere Sorte dient zum Walzen, Stanzen u. s. w., eine härtere zum Gießen. Die Zugfestigkeit ist doppelt so groß wie beim Aluminium, 25 bis 35 kg mm; die Drähte tragen 30 bis 37 kg; die Dehnbarkeit steigt bis 10 %. Drähte und Bleche verhalten sich wie Messing. Der Guß läßt sich feilen, schmieden, fräsen, hobeln, hat eine Zugfestigkeit von 14 bis 20 kg, bei raschem Erkalten 20 bis 25 kg. Gegen chemische Einflüsse ist das Zimalium weniger widerstandsfähig, als Aluminium. Das elektrische Leitvermögen beträgt $\frac{2}{3}$ von dem des letzteren. Die Legierung ist 10 bis 12 % teurer als Aluminium.

Eisen.

Zur Darstellung von chemisch reinem Eisen gab A. Skrabal² eine Vorschrift. Das hierzu notwendige reine Mohrsche Salz empfiehlt Verf.³ folgendermaßen herzustellen: Eisenammoniumalaun des Handels wird in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, filtriert und zur Kristallisation hingestellt. Die Kristalle werden mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und gewogen. Dann wird wieder in Wasser gelöst, die Lösung mit der berechneten Menge Ammonsulfat, welches man vorher durch Abrauchen auf seine Reinheit geprüft hat, versetzt und nach dem reichlichen Ansäuern mit reiner Schwefelsäure elektrolytisch reduziert. Als Kathoden dienen zwei möglichst große Platinbleche und als Anode ein Platindraht, welcher zirka 1 cm in die Elektrolyseflüssigkeit hineinragt. Verwendet man einen Strom von einigen Ampères und sorgt durch einen Rührer für die Bewegung des Elektrolyten, so ist nach einiger Zeit die Hauptmenge des Eisensalzes reduziert, wovon man sich durch eine Probe überzeugt. Aus der Lösung wird nun das Mohrsche Doppelsalz kristallisieren gelassen oder durch Versetzen mit nicht hinreichendem Alkohol gefällt und die Kristallisation resp. Fällung wiederholt. Rascher und noch sicherer verfährt man durch Fällung des Eisens als basisches Ferrisulfat. Eine konzentrierte Lösung von käuflichem Eisenammoniumalaun wird mit einer Lösung von reinem Ammoniumkarbonat nahezu neutralisiert, mit Wasser stark verdünnt, aufgekocht und vom Niederschlag mit heißem Wasser dekantiert. Schließlich wird abgesaugt und das basische Ferrisulfat gewaschen. Der Niederschlag wird nun in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Fällung noch zweimal wiederholt. Im letzten Niederschlag macht man durch

1. Chem.-Ztg. 1908, Rep. 821.

2. Dies. Bericht 1908, 191.

3. Ztschr. f. analyt. Chem. 1904, 97.

Ausglühen einer Probe eine approximative Eisenbestimmung, löst nach Zusatz der berechneten Menge Ammonsulfat in verdünnter Schwefelsäure, reduziert und verfährt weiter, wie oben angegeben wurde.

G. P. Baxter¹ unterzog das *Atomgewicht des Eisens* einer Revision, indem er vom Ferrobromid ausging. Es ergab sich das Atomgewicht $\text{Fe} = 55,88$ ($0 = 16$), während zur Zeit 56,02 gebräuchlich ist. Eine vor vier Jahren in demselben Laboratorium ausgeführte Atomgewichtsbestimmung des Eisens durch Reduktion des Oxyds mit Wasserstoff hatte dasselbe (55,883) Ergebnis. Gleichzeitig wurde das spezifische Gewicht des Ferrobromids bestimmt und zu 4,636 bei 25° gefunden.

Über die titrimetrische Bestimmung des Eisens als Eisenoxyd; von L. Carcano und R. Namias². Zur titrimetrischen Bestimmung des Eisens als Oxyd gaben Verff. folgende Methode an: Die Lösung, die das Eisenoxyd und etwas Salpetersäure enthält, wird mit Salzsäure im Überschuß bis zur Trockne verdampft; dann nimmt man mit soviel Wasser auf, daß man eine 1–2% ige Eisenlösung erhält. Diese neutralisiert man mit Natriumkarbonat, fügt konzentrierte Salzsäure in der Menge hinzu, daß die Flüssigkeit 5–10% Salzsäure enthält und dann noch 2 g Jodkalium. Nun läßt man einige Zeit stehen, fügt 5–10 ccm Chloroform hinzu und bestimmt das frei gewordene Jod vermittelt einer titrierten Lösung von Natriumthiosulfat in Gegenwart von Stärkekleister.

Die Ermittlung des Arsens im Ferrum reductum geschieht nach vergleichenden Versuchen von Hill und U m n e y³ am sichersten in folgender Weise: Man mischt 0,1 g Eisen und 0,1 g chloresaures Kali mit 1 ccm Salzsäure, erwärmt bis das entwickelte Chlor vertrieben ist, und fügt der Mischung nun hinzu 11 ccm Salzsäure, 7 ccm Wasser, 2 g Kaliummetabisulfat und 4 g Ferrosulfat und erhitzt das Ganze am Rückflußkühler eine Stunde lang auf dem Wasserbade. Darauf destilliert man ab und fängt 17 ccm des Destillats auf, die mit Brom bis zur deutlichen Gelbfärbung versetzt werden. Schließlich wird die Flüssigkeit mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin entfärbt. Sie enthält das Arsen nun als arsenige Säure, die in der üblichen Weise nachgewiesen werden kann.

Zur Prüfung des Ferrum reductum, auf dessen Arsengehalt in neuerer Zeit ganz besonders gefahndet wird, bemerkte H. Alcock⁴ daß gerade dieser Arsengehalt, der dem Präparate früher anhaftete, ein gutes Teil seines therapeutischen Rufes bedingt haben möchte. Wichtiger dürfte eine sorgfältige Prüfung des Präparates auf in Salzsäure unlösliche Bestandteile sein, denn Verf. hat in den

1. Ztschr. anorg. Chem. 1904, 181.

2. Bollettino Chimico Farmaceut., Januar 1904.

3. Pharm. Journ. 1904, No. 1789; d. Pharm. Ztg. 1904, 940.

4. Pharm. Journ. 1904, No. 1798; d. Pharm. Ztg. 1904, 1113.

letzten Monaten Proben von Ferrum reductum im (englischen) Handel angetroffen, die bis zu 7,5 % solcher Stoffe enthielten.

J. Donau¹ berichtete über die *Bildung von Magneteisenstein beim Erhitzen von Eisen im Kohlensäurestrom*. Bei der Einwirkung von CO₂ auf metallisches Eisen bei 1100—1200° entsteht glatt Eisenoxyduloxyd Fe₃O₄ in einer Form, die in Bezug auf Aussehen, Härte, Dichte und magnetisches Verhalten sich mit dem natürlichen Magneteisenstein identisch verhält. Das spezifische Gewicht wurde zu 5,12 bei 20° ermittelt; die Härte lag in der Nähe der sechsten Stufe. Der Feuchtigkeitsgrad der Kohlensäure erwies sich ohne Einfluß auf die erwähnten Eigenschaften des so dargestellten Magneteisensteins, jedoch scheint ein kleiner Feuchtigkeitsgehalt günstig auf die Kristallbildung zu wirken.

Kolloidales Eisenhydroxyd; von A. J. Dumansky². Das kolloidale Eisenhydroxyd wurde dargestellt durch Sättigen einer Eisenchloridlösung mit einer Lösung von Ammoniumkarbonat und Reinigung durch Dialyse. Die gewonnene Lösung enthielt bis zu 5,3 g Fe₂O₃ im Liter. Sie koagulierte beim Elektrolysieren und beim Zusatz von Baryumhydroxyd, Rhodankalium, Salzsäure, Zinksulfat u. s. w., nicht aber durch Lösungen von Quecksilberoxydulnitrat, Quecksilberoxydnitrat und Eisenchlorid. Quecksilber- und Eisensalze führten das Eisen teilweise in die Salze ihrer Säuren über. Beim Versetzen mit einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung fiel das Kolloid zugleich mit Kupferoxyd aus, in Gegenwart von Wein- und Zitronensäure wurde das letztere zu Oxydul reduziert. Ebenso wirkte ammoniakalische Silberoxydlösung.

Die Einwirkung arseniger Säure auf frisch gefälltes Eisenhydroxyd studierte W. Biltz³, indem er ein Hydrogel des Ferrioxides, wie es durch Fällen einer oxydierten, siedenden Eisenvitriollösung mit Ammoniak erhalten wird, dabei heranzog. Die Versuche ergaben, daß die in Frage stehende Bunsensche Reaktion zwischen Eisenhydroxyd und arseniger Säure nicht durch eine chemische Reaktion bedingt, sondern als Adsorptionerscheinung aufzufassen ist, wodurch sich auch ohne weiteres der hohe Einfluß, den die physikalische Beschaffenheit des Präparates auf seine Wirksamkeit ausübt, erklärt.

Zur Darstellung von Liquor Ferri oxydati dialysati gibt das D. A.-B. IV bekanntlich keine Vorschrift. Es gestattet vielmehr eine Substitution dieses Präparates durch den nicht dialysierten Liquor Ferri oxychlorati. Dagegen enthält das vom D. Ap.-V. herausgegebene sogen. Ergänzungsbuch zum D. A.-B. IV eine diesbezügliche Vorschrift, die sich im wesentlichen mit derjenigen deckt, die derselbe Verein in seinen Vorschriften zur Selbstbereitung pharmazeutischer Spezialitäten empfiehlt. Danach soll ein Liquor von 1,050 spez. Gew. nahezu 3,5 T. Eisen erhalten. Diese Vorschriften bedürfen nach Untersuchungen von Kerkhof⁴ offenbar einer Kor-

1. Monatsh. f. Chem. 1904, 181.

2. Chem.-Ztg. 1904, 992.

3. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 3188.

4. Helfenbg. Annalen 1903.

rektur. Zunächst gelang es nicht, das danach erhaltene Dialysat in größerer Menge ohne Zersetzung auf das spez. Gew. 1,050 einzudampfen, wie das nach den Erfahrungen von Eug. Dieterich und Kranzfeld auch zu erwarten war. Und weiter wurde durch zahlreiche Versuche nachgewiesen, daß ein *Liquor Ferri oxydati dialysati* vom spez. Gew. 1,050 und mit dem vom D. Ap.-V. vorgeschriebenen Gehalt an gebundener Salzsäure den Anforderungen des D. Ap.-V. in bezug auf den Eisengehalt nicht entspricht, sondern daß bei der jodometrischen Bestimmung des Eisens für 2 ccm Flüssigkeit statt der geforderten 12–13 ccm 14–15 ccm $\frac{1}{10}$ N-Natriumthiosulfatlösung, entsprechend einem Gehalt von ca. 4 Vol.-% Fe, verbraucht werden. Berücksichtigt man nun, daß in Übereinstimmung mit den üblichen Forderungen des Deutschen Arzneibuches der Eisengehalt im *Liquor Ferri dialysati* 3,5 Gew.-% betragen soll, dann würde nach Kerkhof für das Präparat ein spez. Gew. von 1,045–1,046 zu verlangen und zur Ermittlung des Eisengehaltes nach der vorgeschriebenen jodometrischen Methode bei Anwendung von 2 ccm Flüssigkeit 12,5–13,5 $\frac{1}{10}$ N-Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein. Selbstverständlich müßten unter Berücksichtigung dieser Werte auch bei der Ermittlung des Salzsäuregehaltes die Zahlen entsprechend verändert werden.

Zur Prüfung von Liquor Ferri sesquichlorati und Liquor Ferri sulfurici oxydati; von W. Lehrmann¹. Nach dem D. A.-B. IV wird der *Liq. Ferri sesquichlor.* auf folgende Weise geprüft: 3 Tropfen des Präparates werden mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ N-Thiosulfatlösung langsam zum Sieden erhitzt; beim Erkalten sollen sich dann einige Flocken Eisenhydroxyd abscheiden. Verf. stellte Untersuchungen an, wie hoch der Gehalt an freier Säure gesteigert werden kann, ohne daß die Ausfällung von einigen Flocken Eisenhydroxyd bei Anstellung dieser Probe unterbleibt. Verf. stellte genau neutrale Eisenchloridlösung und Eisenoxysulfatlösung her und setzte alsdann wechselnde Mengen freier Salzsäure bzw. Schwefelsäure hinzu und stellte mit diesen angesäuerten Flüssigkeiten die Probe mit Thiosulfatlösung an. Hierbei ergab sich, daß *Liquor Ferri sesquichlorati* mit 0,7 % freier Salzsäure und *Liquor Ferri sulfurici oxydati* mit 0,9 % freier Schwefelsäure noch Abscheidungen von Eisenhydroxyd gaben, bei höherem Gehalt an freier Säure trat Schwefelabscheidung ein. Verf. wies noch nach, daß die Abscheidung nicht nur aus Eisenhydroxyd bestand, sondern freien Schwefel enthielt. Letzteres rührt daher, daß das anfangs gebildete Ferrithiosulfat beim Erhitzen unter Wasseraufnahme in Eisenhydroxyd und freie unterschweflige Säure zerfällt. Letztere zerfällt in Schwefel und schweflige Säure.

Lösliches, kolloidales, phosphorsaures Eisenoxyd gewinnt man nach J. Sell² durch Zufügung von 400 ccm einer 10 %igen Diammoniumhydrophosphat-Lösung zu 100 ccm einer 5 % wasserfreies Eisenchlorid enthaltenden Flüssigkeit. Nach dem Umschütteln wird Ammoniak bis zum schwachen Geruch zugesetzt. Der entstandene

1. Apoth.-Ztg. 1904, 656.

2. d. Chem. Centralbl. 1904, I, 1472.

weiße Niederschlag wird allmählich braun und löst sich zuletzt zu einer klaren, braunen Flüssigkeit, welche durch Pergamentpapier dialysiert wird. Die Zusammensetzung des gelösten Körpers wurde als FePO_4 + wenig $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gefunden, während die der auf dem Wasserbade eingetrockneten Masse gleich $2\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit etwas Hydroxyd war. Die kolloidale Lösung hat keinen Geschmack und keine Wirkung auf Lackmus. Verschiedene Salze veranlassen ein Gelatinieren. Silbernitrat erzeugt einen Niederschlag, der hauptsächlich Eisenphosphat ist. Kaliumrhodanid ruft keine Färbung hervor, während Kaliumferrocyanid Koagulation veranlaßt. Auf dieselbe Weise wurden kolloidale Phosphate des Aluminium und Chrom mit entsprechenden Eigenschaften dargestellt.

Über ein basisches Eisenphosphit berichtete E. Berger¹. Frisch dargestelltes Eisensesquioxidhydrat löst sich in überschüssiger phosphoriger Säure auf. Diese Lösung gibt mit Wasser in Überschuß einen weißen Niederschlag. Der nicht ausgewaschene und möglichst von anhaftender Flüssigkeit befreite Niederschlag hat eine wechselnde Zusammensetzung, die zwischen der des sauren und der des neutralen Phosphites liegt. Wenn man diesen Niederschlag mit kaltem Wasser auswäscht, so gibt er sehr lange phosphorige Säure ab; es dauert 4 oder 5 Stunden, bis man eine neutrale Flüssigkeit erhält. Der nach dem Waschen verbleibende Rückstand stellt nach dem Trocknen ein weißes Pulver von absolut feststehender Zusammensetzung dar; es handelt sich um ein basisches Eisenphosphit der Formel $(\text{PO}_2\text{H})_2\text{Fe}_2, \text{Fe}(\text{OH})_3, 5\text{H}_2\text{O}$.

Über die Darstellung zweier Natriumferrisulfate berichtete A. Skrabal². Wird eine mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung von 50 g Ferrisulfat im Wasserbade mit 300 g Glaubersalz allmählich erhitzt, so fällt ein gelblichweißes Salz aus. Man läßt über Nacht erkalten, versetzt den Kristallbrei, um das ausgeschiedene Natriumsulfat rasch in Lösung zu bringen, mit einer reichlichen Menge Wasser, saugt dann das gelblichweiße Salz von seiner Mutterlauge ab, wäscht es mit wenig kaltem Wasser, dann mit Alkohol, endlich mit Äther und trocknet es zwischen Fließpapier. Das Salz hat die empirische Zusammensetzung $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Das Salz ist demnach ein basisches von der Konstitutionsformel: $(\text{SO}_4\text{Na})_2(\text{OH}) \equiv \text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$. Es ist feinkristallinisch, weiß mit einem Stich ins Strohgelbe und seidenglänzend. Es ist bezüglich seiner Zusammensetzung identisch mit dem in Chile natürlich vorkommenden Sideronatrit. Erhitzt man 100 g Glaubersalz im Wasserbade bis zum Zerfließen und fügt dann eine Lösung von 10 g Ferrisulfat 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure hinzu, so wird bei weiterem Erhitzen die Flüssigkeit immer heller und endlich unter Fällung eines weißen Salzes farblos. Letzteres wird behandelt wie obiges und hat die empirische Zusammensetzung $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Die Konstitutionsformel wäre demnach: $\text{Fe} \equiv (\text{SO}_4\text{Na})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Das Salz ist feinkristallinisch

1. Chem.-Ztg. 1904, 625.

2. Ztschr. anorg. Chem. 1904, 38, 319.

und rein weiß; ein natürlich vorkommendes Salz derselben Formel ist das Ferronatrium, ein Begleiter des Sideronatriums.

Leicht lösliches Ferro-Kalium arsenicosum (Kaliumeisenarsenit) erhielt L. Dobbin¹ auf folgende Weise: Der durch Mischen einer Lösung von Kaliumarsenit mit Eisenchloridlösung erhaltene Niederschlag wurde gut ausgewaschen, in Kalilauge gelöst, die Lösung eingedampft und schließlich auf Glas- oder Porzellanplatten aufgestrichen. Nach dem Trocknen erhält man licht- und luftbeständige, rotbraune Lamellen, die sich leicht und vollkommen in kaltem Wasser zu einer alkalisch reagierenden Flüssigkeit lösen. Die trocknen Lamellen enthielten 13,14 % K, 15,79 % Fe und 37,77 % As und entsprechen in ihrer Zusammensetzung vielleicht der Formel $6\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Das entsprechende Natriumpräparat löst sich nur schwer und unvollkommen in Wasser. Die Ammoniumverbindung ist ganz unlöslich. Vielleicht gewinnt das Kaliumeisenarsenit einmal Bedeutung als Arzneimittel.

Mangan.

Mangan als metallisches Ferment. Während Bertrand und Bourquelot schon früher gezeigt haben, welche Rolle dem Mangan bei den Oxydationsvorgängen in den Vegetabilien zukomme, stellte neuerdings Trillat² experimentell die Ursachen fest, welche diese Reaktion beeinflussen. Er bediente sich hierzu als oxydationsfähigen Mittels der Gallussäure und bestimmte die aufgenommene Menge Sauerstoff. Hierbei zeigte sich, daß eine Lösung von Gallussäure 1:1000, mit etwas Manganchlorür versetzt, in 24 Stunden 2—3 Zehntel ccm Sauerstoff absorbierte, daß ferner die Anwesenheit von Säuren die Sauerstoffaufnahme verringerte, wogegen letztere durch die Gegenwart von Alkalien erhöht wurde. Eine solche alkalische Lösung absorbierte in 30 Minuten 15 Zehntel ccm und eine mit Manganchlorür versetzte alkalische Lösung im gleichen Zeitraum 35 Zehntel ccm Sauerstoff. Trillat stellte auf Grund seiner Untersuchungen folgendes fest: 1. daß die Vermehrung der Oxydation proportional den Alkalimengen ist; 2. daß bei der gleichen Menge von Alkali ein Zusatz von Manganverbindungen die Sauerstoffaufnahme vermehrt, nach einer gewissen Grenze aber hintanhält; 3. daß Arsensäure selbst in größter Verdünnung die Wirkung des Mangans verhindert, und daß Quecksilberchlorid, Blausäure und Schwefelwasserstoff diese Eigenschaft, wenn auch in geringerem Grade, mit der Arsensäure teilen. Es komme somit dem Mangan nur in Gegenwart von Alkali die Eigenschaft eines Fermentes zu.

Zur elektrolytischen Bestimmung des Mangans verwendet man nach J. Köster³ eine gut mattierte Schale aus Platiniridium als Anode, als Kathode eine Platinelektrode, die mit 600—700 Umdrehungen im Elektrolyten rotiert. Die Elektrodenspannung soll

1. Pharm. Journ. 1904, No. 1766; d. Pharm. Ztg. 1904, 877.

2. Südd. Apoth.-Ztg. 1904, 109.

3. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 246.

etwa 7 V., die Stromdichte ND_{100} 4—4,5 Amp. betragen. Der Elektrolyt enthält in 110—130 ccm außer dem Mangansalze (nicht als Chlorid) 5—10 g Ammoniumacetat, 2—3 g Chromalaun und einige ccm Alkohol, oder 10 g Ammoniumacetat und 10 ccm 96-%igen Alkohol. Vor Einschaltung des Stromes wird die Flüssigkeit auf 75° C. erhitzt und die Temperatur während der Elektrolyse auf dieser Höhe erhalten. Sollte sie über 85° C. steigen, so wird etwas kaltes Wasser zugegeben. Die Methode soll an Genauigkeit, Einfachheit und Schnelligkeit nichts zu wünschen übrig lassen.

Selbstreinigung eisenhaltiger Manganolösung. Eine eigenartige Erscheinung beobachtete G. Kaßner¹ an einer konzentrierten Mangansulfatlösung, in der er als Verunreinigung eine geringe Menge Eisen nachgewiesen hatte (0,006 % Fe_2O_3). Beim mehrtägigen Stehen an der Luft zeigte jene neutrale Lösung eine bräunliche Verfärbung; bei der Filtration zeigte sich, daß abgesonderte Oxyde des Mangans, vor allem aber des Eisens, die geringe Trübung und Färbung bewirkten. Die filtrierte Lösung war jetzt völlig eisenfrei, es hatte eine Selbstreinigung mit Hilfe des Luftsauerstoffes stattgefunden. Vielleicht kann man auch in der Praxis neutrale Manganoxydulsalzlösungen durch Einblasen von Luft von verunreinigendem Eisen befreien. Die Ursachen dieser Erscheinung führt Kaßner auf eine katalytische Wirkung des Mangans zurück. Das an und für sich leicht oxydierbare Eisensalz erhält vom Mangan den Luftsauerstoff zugeführt, die Ionen des Mangans neigen ja erwiesenermaßen zu einer höheren Oxydation. Das Mangan übt also auf das Eisen eine katalytische und die Oxydation beschleunigende Wirkung aus.

A. Mittasch² hat das altbekannte *Acetatverfahren der Trennung von Eisen und Mangan*, welches aber bezüglich seiner Genauigkeit und Zuverlässigkeit in den Lehrbüchern mehrfach in Frage gezogen wird, einer genauen Prüfung unterzogen. Aus seinen Resultaten ist festzustellen, daß in schwach saurer — und zwar am zweckmäßigsten in mäßig essigsaurer — Lösung Eisen und Mangan nach der Acetatmethode durch einmalige Fällung quantitativ voneinander getrennt werden können. Die Vollständigkeit der Trennung wird am sichersten gewährleistet, wenn die Mengen des neutralen Acetates und der Essigsäure ungefähr in molekularen Verhältnissen stehen.

Halbbarkeit der Normallösungen von Permanganat und Ammoniumoxalat. Durch Versuche, welche sich über 12 Monate erstreckten, haben Gärdner und Noeth³ nachgewiesen, daß reines Permanganat sowohl im festen Zustand, als auch in Lösung in gut geschlossenen Flaschen dem Licht ausgesetzt unveränderlich bleibt. Eine Lösung von reinem Permanganat behält für alle praktischen Zwecke ihre ursprüngliche Stärke wenigstens 12 Monate lang, wenn

1. Arch. d. Pharm. 1904, 407. 2. Ztschr. f. analyt. Chem. 1904, 492.

3. Journ. of the Soc. of. Chem. Ind. 1904, 599; d. Pharm. Ztg. 1904, 630.

reines Wasser zur Bereitung verwendet wurde und die Lösung in dicht verschlossenen Flaschen aufbewahrt wird, und ist es nicht nötig, sie an einen dunklen Ort zu stellen. Versuche mit Ammoniumoxalatlösungen ergaben, daß in 7 Monaten in einer gut verschlossenen Flasche die Stärke sich von 100 % auf 86,28 % vermindert hatte. Sie kann zu praktischen Zwecken für eine Woche als beständig angesehen werden, verliert aber etwa 1 % in 14 Tagen. In festem Zustand behält Ammoniumoxalat seine ursprüngliche Stärke wenigstens 12 Monate lang.

Chrom.

Über eine oxydimetrische Bestimmung von Chrom und Eisen nebeneinander; von B. Glasmann¹. Die in einem mit einem Bunsenventil versehenen Kölbchen befindliche Lösung des zu untersuchenden Objektes, welches nicht mehr als 0,05 g Cr_2O_3 enthalten darf, versetzt man mit schwefliger Säure, verjagt den Überschuß der letzteren durch Sieden unter Einleitung von Kohlensäure, titriert nach dem Erkalten mit Permanganat und ermittelt hierdurch den Eisengehalt. Die wieder oxydierte Lösung versetzt man mit Zink und Schwefelsäure und erwärmt auf dem Sandbade, bis die Flüssigkeit eine konstante rein himmelblaue Farbe angenommen hat, was auf eine vollständige Reduktion des Chromisalzes zu Chromosalz deutet und oxydiert wieder mit einer Permanganatlösung. Aus der Differenz der bei den Titrationen verbrauchten Kaliumpermanganatmengen ergibt sich der Chromgehalt.

Molybdän.

Die Blaufärbung der Phosphormolybdänsäure beruht nach den Untersuchungen von Seiler und Verda² auf der Spaltung der gelben Phosphormolybdänsäure in Molybdänoxyd und weiße Phosphormolybdänsäure und Reduktion des Molybdänoxydes zu einer blauen sauerstoffärmeren Gruppe. Diese Reaktion kommt hauptsächlich der Aminogruppe zu, wenn die Bindung von Stickstoff und Wasserstoff einfach ist. Die Amidogruppe gibt die Reaktion nicht. Bei den aromatischen Aminen treten bei dieser Reaktion Kondensationerscheinungen ein, die zur Bildung verschiedener Farbstoffe führen. Reduzierende organische Substanzen geben die Blaufärbung nach Zusatz von Ammoniak (z. B. die Welmannsche Reaktion der Pflanzenöle). Aminoderivate, bei denen die Bindung des Stickstoffs und Wasserstoffs nicht einfach ist oder die nicht reduktionsfähig sind, geben sehr deutliche Reaktion, wenn sie durch starke Alkalien oder konzentrierte Säuren in acyklische Amine gespalten werden. Die Phosphormolybdänsäure bildet auch für die Ptomaine ein charakteristisches Reagens, weil sie meist eine reduzierende Amidogruppe enthalten, da sie ja nach der Ansicht Hoppe-

1. Ztschr. f. anal. Chem. 1904, 506.

2. Chem.-Ztg. 1903, 1121.

Seilers durch Mangel oder ungenügenden Zutritt von Sauerstoff entstehen. Charakteristisch ist auch die Reaktion des Morphins, dessen gelber Niederschlag mit Phosphormolybdänsäure sich in Ammoniakflüssigkeit mit intensiv blauer Farbe löst, sodaß die verdünnte Lösung noch deutlich gefärbt ist, wenn die ammoniakalische Lösung anderer Alkaloide (Kodein oder Brucin) bereits farblos ist.

Radium und radioaktive Stoffe.

Über Radium; von Sartorius¹.

Über Radium und Radioaktivität; von A. Strickrodt².

Elektrolytische Anreicherung von Radium in Baryum-Radiumpräparaten; von Wedekind³. Eine direkte elektrolytische Abscheidung des metallischen Radium läßt sich ebensowenig erzielen, wie eine solche des Baryums; durch Anwendung einer Quecksilberkathode können aber die Metalle in Form der Amalgame erhalten werden. Durch fraktionierte Elektrolyse mit Quecksilberkathoden läßt sich in bequemer Weise eine Anreicherung des Radium bewirken. Es zeigt sich dann, daß die ersten Fraktionen am stärksten »aktiv« sind, etwa 10—12 mal so stark als das Ausgangsmaterial; der nicht elektrolysierte Rückstand ist etwa 20 mal schwächer aktiv als die erste Fraktion. Die Unterschiede im Strahlungsvermögen zeigen sich am schärfsten in der Wirkung auf ein geladenes Elektroskop, sind aber auch an der verschiedenen Eigenphosphoreszenz, sowie radiographisch (Einwirkung auf die photographische Platte) zu erkennen.

Zur Kenntnis des Radiums; von W. Marckwald⁴. Phosphoreszenz des wasserfreien Radium-Baryum-Chlorides. Gemenge von wasserfreiem Radium- und Baryum-Chlorid zeigen selbst bei sehr geringem Gehalt an aktivem Salz eine sehr lebhaftes Eigenphosphoreszenz, während die kristallwasserhaltigen nicht oder doch nur sehr schwach selbst leuchten. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß wasserfreies Baryumchlorid von Becquerel-Strahlen, und zwar sowohl von α - wie von β -Strahlen zur Phosphoreszenz angeregt wird, das kristallwasserhaltige Salz aber nicht. Induzierte Radioaktivität. Taucht man in die Lösung eines Radium-Baryum-Chloridgemenges, wie es aus der Joachimsthaler Pechblende direkt gewonnen wird, nach mehrtägigem Stehen der Lösung Metalle ein, so werden diese nur sehr schwach induziert. Verwendet man aber frisch bereitete Lösungen, so zeigen sich gewisse Metalle schon nach kurzem Verweilen in der Lösung sehr stark aktiviert. Das induzierte Metall sendet sowohl α - wie β -Strahlen aus. Die Aktivierung verliert sich wieder im Laufe eines Tages nach der Entfernung aus der Lösung.

Über spontane Wärmeentwicklung der Radium-Salze berich-

1. Apoth.-Ztg. 1904, 609.

2. Ebenda 150 u. 160.

3. Münch.

med. Wochenschr. 1904, 634; d. Pharm. Centralh. 1904, 615.

8. Ber.

d. D. chem. Ges. 1904, 88.

teten M. Curie und Laborde¹. Zur Anstellung des Versuches waren in zwei kleine Glasgefäße von gleicher Beschaffenheit einerseits 1 g reines Baryumchlorid, andererseits 1 g radiferes Baryumchlorid, welches ungefähr $\frac{1}{6}$ seines Gewichtes Radiumchlorid enthielt, gebracht worden. In die Mitte eines jeden Gefäßes kam die Lötstelle eines Thermoelementes zu liegen. Das Ganze war durch eine doppelte Hülle gegen äußere Temperatureinflüsse geschützt. Es zeigte sich nun, daß das radifere Baryumchlorid gegenüber dem reinen Baryumchlorid einen Temperaturunterschied von $+1,5^{\circ}$ aufwies, während Kontrollversuche mit reinem Baryumchlorid unter den gleichen Bedingungen eine Temperaturdifferenz von nur $\frac{1}{100}^{\circ}$ zu erkennen gaben. Die entwickelte Wärmemenge war durch Vergleichung mit der erzeugten Wärmemenge eines elektrischen Stromes von bekannter Stärke in einem Leitungsdrahte von bekanntem Widerstande ermittelt worden. Hierbei zeigte sich, daß 1 g Radium in jeder Stunde 100 kleine Kalorien abgibt. Dasselbe Resultat ergab sich auch durch Messungen mit dem Bunsenschen Eiskalorimeter. Die Entwicklung einer solchen Wärmemenge ist jedenfalls nicht auf eine gewöhnliche chemische Umwandlung zurückzuführen, vielmehr ist ihr Ursprung in einer Modifikation des Radiumatoms selbst zu suchen. Es ist jedoch anzunehmen, daß eine solche Modifikation nur äußerst langsam zustande kommt. Wie Demarcay beobachtete, erleiden die Eigenschaften des Radiums, selbst nach mehrjährigem Aufbewahren desselben, keine bemerkenswerte Veränderung; auch das Spektrum blieb in einem Zwischenraum von 5 Monaten unverändert. Die Annahme einer allmählichen Umwandlung des Atoms ist übrigens nicht die einzige Erklärung für die Wärmeabgabe, man kann sich den Vorgang auch so denken, daß das Radium eine von außen einwirkende, noch unbekannte Energie aufnimmt.

Die Umwandlung des Radiums in Helium wurde von W. Ramsay und F. Soddy² bestätigt. Dieselben fanden nach etwa zweitägiger Ausstrahlung des Radium in einer versiegelten Röhre, daß das Spektrum des Helium sichtbar wurde, welches fortgesetzt an Lebhaftigkeit zunahm.

Über die Wirkung der Radiumemanation auf bösartige Tumoren; von A. Braunstein³. P. und S. Curie⁴ haben die Tatsache festgestellt, daß jede Substanz, die sich einige Zeit in der Nähe eines radiumhaltigen Salzes befindet, selbst radioaktiv wird und ihrerseits Strahlen aussendet; dieser Erscheinung gaben sie den Namen induzierte Radioaktivität. Kurze Zeit darauf fand Rutherford, daß die Radioaktivität in besonders starker Weise auftritt, wenn man die zu aktivierenden Substanzen in einen geschlossenen Raum mit einer Radiumsalzlösung bringt. R. nimmt an, daß das Radium ständig ein materielles radioaktives Gas ent-

1. Journ. de Pharm. et de Chim. 1908, 485; d. Pharm. Centralh. 1908, 600.

2. Schweiz. Wochenchr. f. Chem. u. Pharm. 1903, 602.

3. Therap. d. Gegenw. 1904, 412.

4. Dies. Bericht 1902, 219.

wickelt, das aus den radioaktiven Körpern entweicht und das man Emanation nennt. Verf. hat versucht, Karzinome mit Radiumemanation zu behandeln. Je nachdem der Krankheitsfall geeignet erschien, hat er die Emanation entweder in Form von Flüssigkeit oder Pulver angewendet. Die Darstellung der radioaktiven Substanzen geschah in folgender Weise: 0,1—0,2 Radiumchlorid wurde in Wasser gelöst und in einen kleinen Würzburgschen Kolben gebracht, dieser mit einem Liebig'schen Kühler verbunden und destilliert. Das Destillat wird radioaktiv. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde in einen verschließbaren Glasbehälter gebracht. Sie gelangte unter dem Namen »Aqua ϕ « zur therapeutischen Anwendung, zur Einspritzung in Tumoren. Für solche Karzinomfälle, bei welchen die Einspritzungen nicht ausgeführt werden konnten, hat Verf. Bismutum subnitricum angewandt, das in folgender Weise radioaktiv gemacht worden war: In ein gut verschließbares Glasgefäß wurde Radiumbromid in Substanz oder als Lösung gebracht und in demselben Gefäß Bism. subnitricum 3—5 Tage lang liegen gelassen. Das erhaltene radioaktive Pulver, das Verf. als »Bismutum ϕ « bezeichnet, wird bei Oesophaguskarzinom in wenig Wasser den Kranken zu schlucken gegeben, oder bei Kehlkopf- und anderen sichtbaren Karzinomen oder Geschwüren mit einem Haarpinsel aufgetragen. Die Emanationswirkung führt nach Verf. zu einer primären Schädigung der Karzinomzellen, und es scheint als ob die der Emanationswirkung ausgesetzten Karzinomzellen einer vollkommenen Resorption unterliegen.

Über die Einwirkung der Radiumstrahlen auf das Carcinom der Mäuse; von Apolant¹. Verf. berichtete über die Resultate, welche er bei Mäusecarcinomen durch Bestrahlung mit Radium gewann. Verwandt wurden 20 mg Radiumbromid, welche in üblicher Weise in einer Kapsel mit Glimmerplättchen aufbewahrt wurden. Bestrahlt wurden subkutan gelegene Tumoren von außen durch die Haut hindurch. Es wurden in 2 Serien im ganzen 32 Mäuse, welche erfolgreich geimpft worden waren, zum Versuche benutzt. Von diesen wurden 15 mit Radium behandelt, 17 dienten als Kontrolltiere. Die Häufigkeit der Bestrahlungen und die Dauer der Einzelbestrahlung wurde mannigfaltig variiert. Das Resultat war, daß von 19 erbsen- bis bohngroßen Tumoren 11 durch Radiumbestrahlung vollständig geheilt, 8 außerordentlich verkleinert wurden. Allerdings blieben auch bei den Kontrolltieren einige Tumoren stabil, während 2 Spontanheilungen stattfanden.

Über die physiologische Wirkung der Radiumstrahlen und ihre therapeutische Verwendung; von W. Scholtz². Die experimentellen Untersuchungen des Verf.s haben ergeben, daß die Wirkungen der Radiumstrahlen auf die Haut zwar in hohem Maße denjenigen der Röntgenstrahlen gleichen, in manchen Punkten aber auch dem Einfluß des konzentrierten Lichtes ähneln. Dazu kommt dann eine

1. Deutsche med. Wochenschr. 1904, März 24; d. Biochem. Centralbl. 1904.
2. Ebenda 94.

nicht unbeträchtliche bakterizide Wirkung der Radiumstrahlen und vor allem noch eine erhebliche Tiefenwirkung. Aussicht auf Erfolg scheint die Behandlung mit Radiumstrahlen bei manchen Dermatosen, vor allem bei Tumoren der Haut und Lupus zu haben. Ob und inwieweit die Behandlung mit Radium das Röntgenverfahren und vielleicht auch die Behandlung nach Finzen an Wirksamkeit übertreffen wird, kann erst die Zukunft lehren.

Physiologische Wirkungen der Ausstrahlung des Radiums. E. S. London¹ machte hierüber folgende Mitteilungen: Saugende Mäuse, welche mehrere Stunden der Ausstrahlung von Radiumdromid ausgesetzt werden, gehen nach mehreren Tagen an Lungenhyperämie ein. Durch Bestrahlung radioaktiv gewordene Watte erzeugt auf menschlicher Haut heftige, lang andauernde Entzündungen. Kulturen von Typhus, Anthrax u. s. w. entwickeln sich unter Radiumbestrahlung nicht.

Über den Emanationskörper berichtete F. Giesel² nach einer einjährigen Beobachtungszeit folgendes: Die Untersuchung des Funkenspektrum durch Runge und Precht hat bestätigt, daß die Substanz wesentlich aus Lanthan neben wenig Cer besteht. Gläser, in denen die Substanz einige Monate lang aufbewahrt wurde, hatten sich in der Höhe der Füllung violett gefärbt. Papier wird braun und zerfällt. Die Aktivität der festen Salze erfährt keine Änderung mehr, nachdem das Maximum erreicht ist, was etwa 1 Monat nach Abscheidung aus der Lösung eintritt. Die anfängliche (β -) Strahlung ist um so geringer, je länger und je verdünnter die Substanz in Lösung gehalten wurde. Hierdurch unterscheidet sich der Emanationskörper als ein primär aktives Element von Radium. Verf. nennt das in dem Emanationskörper anzunehmende, vermutlich dem Lanthan verwandte, stark radioaktive Element *Emanium*.

Radioaktives Thor wird nach den Untersuchungen von F. Zerbach³ nur aus solchen Mineralien erhalten, die auch Uran enthalten. Dagegen wurde inaktives Thor aus dem sicher uranfreien Gadolinit von Södersdalen, sowie aus norwegischem Orthit und Yttrötitanit abgeschieden.

Zinn.

Stannum metallicum purissimum pulveratum. Mit dem auf galvanischem Wege gewonnenen feinen Zinnpulver hat J. J. Dot-schewsky⁴ eingehende Versuche zur Vertreibung des Bandwurms angestellt und recht befriedigende Erfolge gehabt. Die höchste Tagesgabe betrug 5 g, die kleinste 2,5 g. Seine Anwendung sei gefahrlos für den Kranken, weil die im Magen sich bildenden Zinnsalze auf den Körper nicht einwirken und wahrscheinlich gar nicht zur Aufnahme kommen sollen. Bei der Austreibungskur ist darauf

1. Centralbl. f. Physiol. 18, 185.

2. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 153.

3. Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 3911.

4. E. Merck, Darmstadt, Bericht über das Jahr 1903, 172.

zu achten, daß der Darm vorher gereinigt werden muß und nur solche Speisen genossen werden, die möglichst wenig Fäces bilden, wie z. B. Suppen, Bouillon mit Ei und Weißbrod.

F. Henz¹ veröffentlichte eine eingehende Abhandlung zur *Bestimmung und Trennung von Zinn und Antimon*. Seine Arbeit führte zu folgenden Feststellungen: Antimon. Die Bestimmung als Trisulfid liefert vortreffliche Zahlen. Die Beanstandung, die die Methode erfahren hat, ist durchaus ungerechtfertigt; sie übertrifft alle anderen an Genauigkeit, leichter und rascher Ausführbarkeit. — Auch die Bestimmung als Tetroxyd ist gut. — Zinn. Die beste Methode zur Zinnbestimmung ist die elektrolytische Abscheidung aus Oxalsäure. Bei Abwesenheit von Chloriden werden theoretische Zahlen erhalten. Trennung. Die Trennung wird in einer Operation eine vollständige, wenn man die Sulfosalze in stark alkalischer Lösung bei Gegenwart von Weinsäure völlig oxydiert, nun Oxalsäure hinzufügt und bei Siedehitze das Antimon mit Schwefelwasserstoff ausfällt.

Blei.

Zur Kenntnis der Blei-Zinnlegierungen; von O. Sackur².

Umwandlung von Bleikarbonat in basisches Salz; von R. Salvadori³. Überläßt man Bleikarbonat PbCO_3 im geschlossenen Kölbchen mit auf 18, 25 und 30° erwärmtem Wasser 3 Tage lang sich selbst, so findet weder im Karbonate, noch im überstehenden Wasser eine Veränderung statt. Wird aber die Temperatur bis auf 70° erhöht, so bemerkt man eine Entwicklung von Kohlendioxyd; diese ist lebhafter, wenn man die Temperatur bis zum Sieden der Flüssigkeit erhöht. — Das Wasser wird gleichzeitig schwach alkalisch, sobald PbCO_3 in das basische Karbonat 2PbCO_3 , Pb(OH)_2 übergeführt wird. Das gleiche basische Salz wird auch erhalten, wenn PbCO_3 mit titrierten Lösungen von Natriumsulfat oder Chlornatrium gekocht wird. — Wenn eine Bleinitratlösung mit einer Natriumsulfat- und -karbonatlösung versetzt wird, dann besteht der Niederschlag nur aus Karbonat, weil sich das Bleisulfat sogleich nach dem Ausfällen in Karbonat umwandelt. Diese Tatsachen beweisen, daß bei der Anwesenheit der Ionen HCO_3 , CO_3 , OH , das basische Karbonat 2PbCO_3 , Pb(OH)_2 die beständigste Verbindung darstellt, zu der alle Bleisalze hinneigen.

Silber.

Über die *Farben der allotropen Modifikationen des Silbers* berichtete Blank⁴. Er unterscheidet: Weißes Silber, fast undurchsichtig, selbst in dünnsten Schichten im durchfallenden Lichte, fast weiß im reflektierten Lichte. Blaues Silber, blau im durchfallenden,

1. Ztschr. anorg. Chem. 1903, 1. 2. Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1903, XX, 512 u. 1904, XXII, 187 u. 204. 3. Chem.-Ztg. 1904, 64. 4. Ztschr. anorg. Chem. 1903, 243.

goldgelb im reflektierten Lichte. Rotes Silber, rot im durchfallenden, indigoblau im reflektierten Lichte. Gelbes Silber, gelb im durchfallenden, indigoblau im reflektierten Lichte. Das weiße Silber wird gebildet durch Behandlung von blauem und rotem Silber mit großen Mengen starker Säuren; es entsteht daher immer, wenn Silber durch Reduktion aus stark saurer Lösung gefällt wird. Blaues Silber wird immer gebildet, wenn man Silber in neutraler oder alkalischer Lösung in Gegenwart geringer Mengen von Elektrolyten und ohne zuviel organische Substanz reduziert. Spiegel von rotem und von gelbem Silber auf Glas können leicht hergestellt werden durch Einwirkung von Silbernitrat auf eine ammoniakalische Lösung von Gallussäure, und Spiegel von rotem Silber können ebenso erhalten werden durch Ausbreiten des aus diesem Gemisch gebildeten rotbraunen Niederschlages auf Glas. Beide Silberformen verwandeln sich beim Erhitzen in blaues und dann in weißes Silber.

Argentum colloïdale (Collargolum), die allotrope Modifikation des metallischen Silbers, ist nach Gehe & Co.¹ in seiner Qualität bedeutend verbessert worden. Dieses verbesserte Collargol stellt silberglänzende Schuppen und Körner dar, die sich im Verhältnis 1:20 leicht und vollkommen in Wasser lösen. Substanz und konzentrierte Lösungen sind gut haltbar, ohne vor Licht und Wärme geschützt werden zu müssen. Auch chemischen Substanzen gegenüber ist dieses Collargol weniger empfindlich als das alte. Die bakterizide Eigenschaft der Lösung geht selbst beim Kochen nicht verloren.

Über kolloïdale Silbersalze berichteten C. Paal und F. Voss². Durch Zusatz von Natronlauge zu den Silbersalzen zweier bei der alkalischen Hydrolyse des Eialbumins auftretenden Spaltungsprodukte, die als Protalbinsäure und Lysalbinsäure bezeichnet wurden, wird das Silbersalz in Silberoxyd und das betreffende Alkalisalz zerlegt, wobei aber ersteres nicht unlöslich abgeschieden, sondern in Form des Hydrosols erhalten wird. Wird statt Ätznatron Natriumkarbonat angewandt, so bildet sich ein kolloïdales Silberkarbonat und das Natriumsalz der Protalbin- oder Lysalbinsäure. Es gelang, Präparate mit einem Gehalt von fast 50 % des bisher in kolloïdaler Form noch unbekannten Silberkarbonates in festem, wasserlöslichem Zustande zu gewinnen. Durch Wechselwirkung der Adsorptionsverbindungen des kolloïdalen Silberoxyds mit protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium und solchen Alkalisalzen, die mit Silberlösungen unlösliche Silbersalze bilden, ließen sich auch diese in kolloïdaler Form gewinnen. So reagiert ohne Änderung des kolloïdalen Zustandes das kolloïdale Silberoxyd mit Natriumphosphat unter Bildung von kolloïdalem Silberphosphat, mit Alkalisulfiden unter Bildung von kolloïdalem Schwefelsilber. Bei Anwendung von Chlor-, Brom-, Jodnatrium erhielten die Verff. kolloïdales Chlor-, Brom- und Jodsilber, wobei Präparate dargestellt

1. Gehe & Co., Dresden, Frühjahrsbericht 1904.

2. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 3862.

wurden, die in trockenem Zustande über 90 % Halogensilber als Hydrosol enthielten.

Kupfer.

Für die jodometrische Kupferbestimmung hat Andrew M. Fairlie¹ folgendes Verfahren angegeben: Zur Fällung des Kupfers und Trennung desselben vom Eisen wird statt Natriumthiosulfat, Zink oder Aluminium, Kalium- oder Ammoniumthiocyanat verwendet. Zur Bestimmung ist eine Natriumthiosulfatlösung mit 19,5 g in 1 l, eine Ammoniumthiocyanatlösung mit 100 g in 1 l, eine 50 %ige Kaliumjodidlösung und eine Stärkelösung notwendig. Zur Einstellung der Lösungen werden 0,2 g Kupfer in 5 ccm verdünnter Salpetersäure (1 : 1) gelöst, 50 ccm Wasser zugesetzt, 5–10 Minuten gekocht, Ammoniakflüssigkeit in schwachem Überschuß zugefügt, mit Essigsäure angesäuert und gekühlt. Dann werden 6 ccm Jodkaliumlösung zugegeben und mit der Thiosulfatlösung das freigemachte Jod titriert. Von dem zu untersuchenden Erze, Konzentrat oder Kupferstein wird soviel abgewogen, daß etwa 0,2–0,24 g Kupfer in Lösung gehen, schüttet über die Probe 2 g Kaliumchlorat, setzt 10 ccm Salpetersäure (1,42 spez. Gew.) zu, bedeckt das Gefäß und schüttelt nach kurzer Zeit um. Durch Erhitzen werden Chlor und Stickoxyde vertrieben, rasch gekühlt, 10 ccm Salzsäure (1,2 spez. Gew.) hinzugesetzt und 1–2 Minuten gekocht. Auf diese Weise wird aller Schwefel oxydiert, das Kupfer geht in Lösung und als Rückstand bleibt ein weißer Sand. Man verdünnt, ohne zu filtrieren, mit 50 ccm Wasser, gibt Ammoniakflüssigkeit im Überschuß zu, säuert schwach mit Schwefelsäure an, erhitzt fast zum Kochen und reduziert das Eisen mit 10 ccm schwefliger Säure. Dann fällt man das Kupfer mit 5 ccm Thiocyanatlösung, filtriert und wäscht mit heißem Wasser nach. Das Filter mit Niederschlag bringt man in das alte Glas und löst ihn mit 2 ccm starker Salpetersäure, vertreibt durch Kochen die Säuredämpfe, setzt Ammoniakflüssigkeit hinzu, kocht, säuert mit Essigsäure an, kühlt, setzt 6 ccm Jodkaliumlösung zu und titriert mit Thiosulfat. Bei Zusatz der schwefligen Säure muß die Lösung fast neutral sein, und bei der Titration dürfen größere Mengen von Ammoniumacetat nicht vorhanden sein, weil diese die Umsetzung zwischen Kupfer und Jodkalium hindern. Um Verluste zu vermeiden, müssen alle Reste von Kupferthiocyanat auch vom Trichter heruntergewaschen werden.

Eine neue Methode der volumetrischen Bestimmung von Kupfer und seine Anwendung bei der Prüfung von Kupfersulfat und Schwefelkupfer des Handels; von G. Griggi². Bringt man salzsaures Hydroxylamin und schwefelsaures Kupferoxyd in Gegenwart von Kalilauge zusammen, so findet eine Zersetzung nach folgender Gleichung statt: $2\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} + 4(\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}) + 10\text{KOH}$

1. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 885.

2. Bollet. Chimic. Farmaceut. Fasc. XI, 893.

= $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O} + 2\text{KCl} + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + 29\text{H}_2\text{O}$. Hat man eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd von bekanntem Gewicht, so wird man nach der Menge der verbrauchten Kubikzentimeter salzsaurer Hydroxylaminlösung, die nötig sind, das Kupfersulfat zu Kupferoxydul zu reduzieren, mit großer Genauigkeit den Gehalt des Salzes an reinem $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ bestimmen können. Man löst, um eine hundertstel Normallösung herzustellen, 1,39 g salzsaures Hydroxylamin in destilliertem Wasser in der Kälte, fügt 5,60 g KOH hinzu und verdünnt bis auf 1000 ccm. Jedes Kubikzentimeter dieser Lösung entspricht 0,00999904 g $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$. Will man beispielsweise ein Kupfersulfat des Handels untersuchen, so löst man 10 g davon in 1000 ccm destilliertem Wasser und filtriert. Von dieser Lösung gibt man 100 ccm in einen Kolben, in den man nach und nach soviel Kubikzentimeter der titrierten salzsauren Hydroxylaminlösung fließen läßt, bis das Kupfersulfat völlig reduziert ist. Bei gelinder Wärme tritt die Reaktion schneller ein. Notwendig ist, daß das Kupfersulfat frei ist von den Sulfaten des Eisens, Zinks, Natriums, Magnesiums etc. Nach derselben Methode kann man Schwefelkupfer, das man mit HNO_3 in Kupfersulfat überführt, untersuchen.

Untersuchung über die Kupfertitration mit Jodkalium und die Anwendbarkeit derselben bei Gegenwart von Eisen und Arsen; von L. Moser¹.

Zum Nachweise von Eisen in Kupfersulfat kann man nach Crouzel² folgende Reaktion verwenden: Beim Zusammenbringen gleicher Mengen einer $\frac{1}{10}$ normalen Lösung des Kupfersulfates und einer gleichstarken Lösung von Natriumhyposulfit unter Umschütteln setzt sich nach etwa 2 Stunden ein hellgelbgrün gefärbter Niederschlag ab, der nach 24 Stunden zeisiggelb ist und unter dem Namen »Lenzsches Salz«, $2(\text{Na}_2\text{O}, \text{S}_2\text{O}_3)3(\text{Cu}_2\text{O}, \text{SO}_3) + 5\text{H}_2\text{O}$, bekannt ist. War das Kupfersulfat mit Eisen verunreinigt, so entsteht neben diesem Niederschlag noch ein ockergelber, aus basischem Eisenoxysulfat, der sich von jenem unterscheidet. Rascher kommt man zum Ziele, wenn man zum Kupfersulfate einen Überschuß der Natriumhyposulfitlösung zusetzt, so daß sich das Lenzsche Salz wieder löst und die Lösung farblos wird. In dieser Lösung ruft Kaliumferrocyanidlösung einen blaßblauen, allmählich dunkler werdenden Niederschlag hervor, wenn Eisen vorhanden ist. Zink ruft einen käsigen Niederschlag hervor. Man kann auch bei der ersten Methode, wo das Natriumhyposulfit nicht im Überschuß angewendet wird, 90 %igen Alkohol zusetzen, worauf sofort ein entweder zeisiggelber oder dunkelgelber Niederschlag fällt, je nachdem Eisen fehlt oder zugegen ist.

Fehlingsche Lösung; von Maridet³. Die Fehlingsche Lösung verändert sich bekanntlich beim Aufbewahren sehr bald und wird dann unbrauchbar. Der Verf. empfiehlt statt der Lösung eine

1. Ztschr. f. analyt. Chem. 1904, 597. 2. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 225.
3. Répert. de Pharm. 1904, 887.

Mischung von Kupfersulfat und Seignettesalz in den bekannten Verhältnissen pulverförmig in einem mit Glasstöpsel verschlossenen Glase vorrätig zu halten. Bei Bedarf bringt man 1,0 g der Mischung mit 0,5 g Natriumhydroxyd und 5 ccm Wasser in ein Reagensglas, erhitzt bis zur Lösung und kann nun direkt die Prüfung auf Traubenzucker vornehmen.

Bei der *Anwendung von Fehlingscher Lösung* empfiehlt M. L. Beulagge¹ zur besseren Erkennung der Beendigung der Titration als Indikator primäres Natriumsulfid in $\frac{1}{10}$ Normallösung zu verwenden. Er benutzt dieses nach Art der Tüpfelmethode. Zwei Lagen Filtrierpapier werden übereinander gelegt. Auf die obere läßt man einen Tropfen des Reaktionsgemisches fallen, die untere, welche von der nichtreduzierten Flüssigkeit benetzt ist, wird an der unteren Seite mit einem Tropfen des Indikators benetzt. Es entsteht sofort ein schwarzer Fleck von Kupfersulfid. Je weiter die Reduktion der Fehlingschen Lösung fortschreitet, um so heller wird der Fleck auf dem Filtrierpapier, bis bei der Probe schließlich überhaupt keine Veränderung mehr eintritt.

Gold.

Mikrochemischer Nachweis von Gold mittels kolloidaler Färbung der Seidenfaser; von Julius Donau². Verf. wies nach, daß sich gewisse Faserstoffe zum mikrochemischen Nachweise des Goldes eignen. Läßt man z. B. einen Kokonfaden in einem Gemische von Zinnchlorür und Pyrogallol liegen und bringt ihn nach flüchtigem Auswaschen mit einem kleinen Tropfen einer Goldlösung zusammen, der einige Milliontel Milligramme Metall in Form von Goldchloridchlorwasserstoff enthält, so wird er infolge Bildung kolloidalen Goldes rot gefärbt.

Der Nachweis von Gold, Silber und Platin in der Boraxperle ist nach J. Donau³ eine der schärfsten makrochemischen Reaktionen, die wir für diese Edelmetalle besitzen. Wenn man die Boraxblase mit einer verdünnten Goldsalzlösung befeuchtet und dann zur Perle verschmilzt, so wird diese rubinrot gefärbt; es ist hierbei aber zu beachten, daß bei längerem Erhitzen der kolloidale Zustand des Goldes verschwindet und die Perle erst blau bis grünlichblau, endlich farblos wird. Sind größere Goldmengen zugegen, so wird die Perle nach längerem Erhitzen lederfarbig bei auffallendem und blau bei durchfallendem Lichte. Man kann in der Boraxperle noch 0,000025 mg Gold nachweisen. Silber wird vom Borax mit gelber Farbe gelöst, die aber erst nach 1–2 Minuten langem Erhitzen der Perle erscheint. Empfindlichkeitsgrenze 0,00018 mg. Platin färbt die Perle im durchfallenden Licht rotbraun, im auffallenden milchig trübe; Empfindlichkeitsgrenze 0,00005 mg.

1. Compt. rend. 188, 51.

2. Chem.-Ztg. 1904, 346.

3. Monatsh. f. Chem. 1904, Bd. 25, Heft 8.

Über das flüssige Hydrosol des Goldes berichteten Gutbier und Resenschek¹. Unter Anwendung von Phenylhydrazinchlorhydrat als Reduktionsmittel für Goldchlorid konnten sie das flüssige Hydrosol des Goldes in den verschiedensten Färbungen von Rot durch Violett bis Blau erhalten. Verdünnt man in einem großen Becherglase 5 ccm Goldchloridlösung 1:1000 mit 300 ccm Wasser und läßt aus einer Bürette von einer frisch bereiteten Phenylhydrazinchlorhydratlösung (1:250) etwa 0,2—0,5 ccm unter Umrühren hinzuffießen, so erscheint die Flüssigkeit tiefrot gefärbt. Bei weiterem Zusatz des Reduktionsmittels findet ein Farbenumschlag nach Violett statt; bei weiterem Zusatz wird die Goldlösung rein violettblau, dann blau und bei 12 ccm tiefbau. Bei Anwendung von konzentrierten Goldchloridlösungen erhält man eine tiefgrüne Färbung. Jedoch läßt sich diese grüne Modifikation nicht dialysieren, scheint also eine feine Suspension von Metall und kein Kolloid mehr zu sein.

Platin.

Die Flüchtigkeit des Platins ist nach G. A. Hulett und H. W. Berger² von den Verunreinigungen desselben nicht abhängig, auch sind diese nicht die Ursache der sehr sonderbaren Erscheinung des abnehmenden Gewichtes bei aufeinanderfolgender Erhitzung. Sie scheint vielmehr von irgend einem durch die Verflüchtigung des Metalls herbeigeführten Oberflächenzustand verursacht zu sein, und nicht durch Erhitzen und Abkühlen. Ein im Luftstrom auf 810° erhitztes Platinblech verlor in den ersten 2 Stunden 0,13 mg, nach weiteren 2 Stunden 0,1 mg; 2 Stunden auf 870° erhitzt, betrug der Verlust 0,6 mg. Das Platinblech wurde sodann mit Königswasser behandelt und 2½ Stunden auf 795° erhitzt, es veränderte sich aber nicht merkbar am Gewicht. Bei 900° verlieren 100 qcm Oberfläche höchstens etwa 0,25 mg in einer Stunde, bei 1000° beträgt der Verlust 1 mg pro 100 qcm. Die Temperatur, mit welcher im gewöhnlichen analytischen Laboratorium gearbeitet wird, liegt aber weit über 900°, an der Gebläseflamme wurden 1160° beobachtet. Die Verflüchtigung hängt von der Sauerstoffmenge der Gase ab, welche mit dem Tiegel in unmittelbarer Berührung sind, denn im Vakuum oder in sauerstofffreier Atmosphäre verflüchtigt sich Platin nicht. Das Phänomen ist somit durch die Gegenwart des Sauerstoffs herbeigeführt und wahrscheinlich durch flüchtige, endothermische Platinverbindungen, welche in hohen Temperaturen beständig sind, bei niederen Temperaturen sich aber zersetzen. Die Existenz eines flüchtigen Platin-oxyds, zersetzbar bei 800° und darunter, über dieser Temperatur aber beständig, würde all die beobachteten Tatsachen erklären. Das Spratzen des geschmolzenen Platins beim Kühlen kann wohl

1. Ztschr. anorg. Chem. 1904, 112. 2. The Journ. of the Amer. Chem. Soc. Vol. XXVI, 1904, 1512—1515; d. Pharm. Ztg. 1904, 1086.

durch die Gegenwart solcher Verbindung verursacht sein, beim Fallen der Temperatur findet Zersetzung unter Sauerstoffausscheidung statt.

Über die Haltbarkeit von Platintiegeln; von G. Siebert¹. Schon früher angestellte Versuche ergaben, daß es von geringem oder gar keinem Einfluß auf die Haltbarkeit der Platintiegel ist, ob das Platin mit Iridium legiert ist oder nicht. Neuere Versuche lehren, daß in den weitaus meisten Fällen die physikalische Beschaffenheit des Platins neben der Bearbeitung dieses Metalles allein die rasche, bisher unaufgeklärte Zerstörbarkeit der Tiegel zur Folge gehabt hat. Es muß bei der Anfertigung der Tiegel eine Anzahl von Vorsichtsmaßregeln beobachtet werden, um dem Metalle den höchsten Grad von Homogenität zu verleihen.

Über volumetrische und gravimetrische Platinbestimmungen; von E. Rupp².

Über kolloidale Metalle der Platingruppe. C. Paal und C. Amberger³ haben versucht, die kolloidalen Metalle der Platingruppe darzustellen, und berichteten über die Darstellung von kolloidalem Platin, Palladium und Iridium. Versetzt man eine überschüssige Natronlauge enthaltende, wässrige Lösung von protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium mit löslichen Platin-, Palladium- oder Iridiumverbindungen und erwärmt, so tritt erst nach längerem Erhitzen eine von Dunkelfärbung begleitete, geringfügige Reduktion ein. Die reduzierende Wirkung der beiden Eiweißderivate erweist sich den Verbindungen der Platinmetalle gegenüber als zu schwach. Dagegen war zur Darstellung von kolloidalem Platin oder Palladium bei Gegenwart von protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium Hydrazinhydrat geeignet, während Formaldehyd und Hydroxylamin nicht zum Ziele führten. Das kolloidale Iridium wurde durch Reduktion mittels Natriumamalgam gewonnen. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Lösungen von kolloidalem Platin, Palladium und Iridium bei Anwesenheit des Natriumsalzes eines der beiden Eiweißderivate zeigten genau dasselbe Verhalten gegen Säuren und Basen wie die entsprechenden Präparate von Silber und Gold. Wie diese lassen sie sich in fester, wasserlöslicher Form gewinnen und werden aus ihren kolloidalen Lösungen durch Säuren gefällt. Diese Niederschläge sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber wieder in Alkalien mit den ursprünglichen Eigenschaften. Auch in der Beständigkeit gegen Elektrolyte zeigt sich kein wesentlicher Unterschied zwischen den neuen, mit den Eiweißderivaten vereinigten Platinkolloiden und den analogen Hydrosolen des Goldes und Silbers.

Osmium.

Über die chemische und biologische Bedeutung der Osmiumschwärzung; von Otto Neubauer⁴. Die Überosmiumsäure wird

1. Chem.-Ztg. 1904, 869.

2. Archiv de Pharmac. 1904, 143.

3. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 124.

4. Münch. med. Wchschr. 1904, 1183.

bisher von den meisten Forschern als charakteristisches Reagens auf Fett und fettartige Substanzen angesehen. Aber schon Altmann hat gefunden, daß nur oleinhaltige Fette sich mit Überosmiumsäure schwärzen, während Palmitin und Stearin damit nicht reagieren. Da das Olein sich von den anderen Fetten durch eine doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen unterscheidet, so lag die Vermutung nahe, daß diese doppelte Bindung in einem ursächlichen Verhältnis zu dem Auftreten der Osmiumschwärzung stehe. Die gemeinschaftlich mit L. Langstein angestellten Untersuchungen ergaben, daß alle organischen Substanzen mit doppelter oder dreifacher Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen Überosmiumsäure reduzieren, während andere Stoffe gar nicht oder erst nach längerer Zeit reagieren. Die Überosmiumsäure ist daher gar kein Reagens auf Fett, sondern ein Reagens auf ungesättigte Verbindungen; die Schwärzung durch oleinhaltiges Fett stellt nur einen Spezialfall dieser allgemeinen Regel dar; ein anderes Beispiel, daß vielleicht für die Deutung der Schwärzung des degenerierenden Nervengewebes von Bedeutung ist, bildet das Neurin.

c. Organische Chemie.

1. Methanderivate.

a. Kohlenwasserstoffe und zugehörige Verbindungen.

Die Umwandlung der Petroleumkohlenwasserstoffe in die entsprechenden Alkohole und Fettsäuren, engl. Pat. 11778; von G. Reale¹.

Festmachen von Flüssigkeiten, insbesondere Kohlenwasserstoffen und Alkoholen, mittels natriumsilikathaltiger Natronseifen. Die festzumachende Flüssigkeit wird mit einer harten Natronseife, welche mit 500—600 % Natriumsilikat beschwert ist, versetzt. Diese Seife hat so energische Verdickungsfähigkeit, daß nur 4—10 % davon zum Festmachen des Kohlenwasserstoffs u. s. w. genügen. Der letztere wird dabei auf wenigstens 40° erwärmt; sobald die Starre eingetreten ist, läßt man in Ruhe abkühlen. D. R.-P. 151 954. E. Raynaud, Spy, Belgien.

Behandeln von russischem Terpentinöl und ähnlichen Produkten, sowie von Benzin, Petroleumsprit u. s. w., um ihnen den unangenehmen Geruch zu nehmen. Russisches Terpentinöl und ähnliche Produkte, sowie Benzin oder Petroleumsprit werden gereinigt durch Behandlung mit einer Lösung eines Permanganates, von Chromsäure oder eines Persulfates bei niedriger Temperatur. Das Terpentin u. s. w. wird am besten zuerst in der bekannten

1. Chem.-Ztg. 1904, 242.

Weise in Berührung mit Kalk gebracht und mit Wasserdampf destilliert. Engl. Pat. 10 004. E. Heber, Bienenhof bei Riga¹.

Gefärbtes Ceresin. K. Dieterich² hat darauf aufmerksam gemacht, daß mit *Teerfarben gefärbtes Vaselineum flavum* in den Handel gelangt und daß bei der Verarbeitung eines solchen Präparates unliebsame Überraschungen zu gewärtigen sind. F. Utz³ teilte im Anschluß hieran mit, daß auch die Ceresine des Handels vielfach in analoger Weise gefärbt werden. Dies bezieht sich besonders auf die als Ceresin dunkelorange, orange, hellorange und zitronengelb bezeichneten Handelssorten, während das sogen. Ceresin naturgelb, halbweiß, prima und doppelt raffiniert frei von Teerfarben gefunden wurde. Der Nachweis künstlicher Färbung gelang leicht dadurch, daß eine kleine Menge des betreffenden Ceresins in Benzin gelöst und diese Lösung mit 90%igem Alkohol ausgeschüttelt wurde. Es wurde auf diese Weise eine orangefarbene oder gelbe Flüssigkeit erhalten, die sich auf Zusatz geringer Mengen von Salzsäure rot färbte; ein Wollfaden konnte damit leicht gefärbt werden. Kurkuma, Gummigutti und Paprika, die von anderer Seite als Färbemittel für Ceresin angegeben wurden, konnte Utz nicht nachweisen.

Eine vereinfachte Methode zur Bestimmung des freien Jods in Jodvasogen und ähnlichen Präparaten empfehlen C. Arnold und C. Mentzel⁴. In einer gut schließenden Stöpselflasche aus weißem Glase mischt man ca. 2,5 ccm Jodvasogen oder Jodvasoliment (genau gewogen) mit 5 g Äther, setzt 10 ccm Wasser und 5 ccm Jodzinkstärkelösung hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ N-Natriumthiosulfatlösung, bis die dunkelgefärbte Flüssigkeit beim Schütteln eine gelbe Farbe angenommen hat. Zur Kontrolle läßt man die Mischung ruhig stehen und kann sich dann schon nach wenigen Minuten davon überzeugen, ob die untere wässrige Flüssigkeit farblos oder noch blau gefärbt ist.

Olan. Die Olane, hergestellt von Dr. Wilhelm Sternberg in Eberswalde, repräsentieren Vasolimente, die in vollkommenerer Weise als bisher sich mit Wasser emulgieren. Entsprechend den Linimenten bilden sie je nach Charakter mit $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ und mehr Teilen Wasser haltbare, sich nicht in zwei Schichten teilende Emulsionen. — Olimente. Die Olane sind von der menschlichen bzw. tierischen Haut völlig abwaschbar; da ein gleiches für die Gewebestoffe zutrifft, so beschmutzen sie sozusagen die Wäsche nicht, weil sie wasserlösliche Fettflecke hinterlassen. Die Olane sind absolut reizlos; vor allem fehlt ihnen das Ammoniak und der Alkohol. Eine Ausnahme hierin machen insofern die Jodolane, als sie einen dem gleichen Gehalt an Jod entsprechenden Zusatz Alkohol der größeren Haltbarkeit wegen erhalten. Diese Präparate enthalten das gesamte Jod in freier Form und nicht an Ölsäure, Alkalien

1. Chem.-Ztg. 1904, 872. 2. Helfenb. Annal. 1903. 3. Österr. Chem.-Ztg. 1904, No. 22; d. Pharm. Ztg. 1904, 1031. 4. Apoth.-Ztg. 1904, 182.

oder dergl. gebunden, wie etwa bei anderen Fabrikaten, daher färben sie auch vorübergehend die Haut; Ausscheidungen von Ammoniumjodid oder etwa anderen Verbindungen sind deshalb bei den Jodolanen ausgeschlossen; bezüglich ihrer Abwaschbarkeit stehen sie unerreicht da. Die Olane sind von steter Haltbarkeit; ihre Emulgierfähigkeit büßen sie durch Verreibungen auf große Flächen oder Erwärmen auf höhere Temperaturen an der Luft nicht ein. Aus braunen Naftarückständen russischer Provenienz verarbeitet St. ein sogenanntes *Olanum Naftae* zu einem festen Olan; dieses repräsentiert ein *Unguentum Naftae* von bisher nicht erreichter Emulgierbarkeit. Das Produkt ähnelt im äußeren und in der Konsistenz der gelben amerikanischen Vaseline und soll sich durch Homogenität, Transparenz und Reizlosigkeit auszeichnen. Das Olan Naftae ist besonders als Vehikel zu Krätzesalben (bereitet mit Bals. peruv. oder Styrax) geeignet, weil die damit beschmutzte Wäsche äußerst leicht gereinigt werden kann¹.

Schmelzpunkte von festem Chloroform, Toluol und Äther; von E. H. Archibald und D. Mc Intosh². Bei Gelegenheit der Untersuchung flüssiger Gase haben Verf. die Schmelzpunkte von Chloroform, Toluol und Äther, welche sie zu ihren Versuchen in festem Zustande benutzten, mittels des Wasserstoffthermometers von neuem bestimmt. Sie fanden die (nach Travers korrigierten) Schmelzpunkte: — 63,2° C. für Chloroform, — 97 bis — 99° C. für Toluol und — 117,6° C. für Äther. — Diese Zahlen weichen von den von anderen Forschern angegebenen etwas ab.

Über die Reinheit des Chloroforms und über gewisse Ursachen, welche eine Veränderung desselben bewirken können; von A. Trillat³. Jedes nach geeigneter Vorbehandlung sorgfältig rektifizierte Chloroform betrachtet Verf. als rein, gleichviel, auf welche Weise es dargestellt wurde, da die in Betracht kommenden Verunreinigungen (Chlor, Kohlenstoffoxychlorid und gechlorte Acetale) erheblich abweichende Siedepunkte haben. Als Ursachen der Veränderung kommen hauptsächlich Licht und Luft in Betracht. Daneben spielen eine Anzahl anderer Umstände eine Rolle: 1. Die Natur des Glases; am besten sind stark alkalische Gläser. 2. Korkteile beschleunigen die Zersetzung. Ferner zersetzt sich Chloroform unter Bildung von Kohlenstoffoxychlorid schon bei Verdunstung von porösen Oberflächen sowie in Berührung mit Schleimhäuten. Es besteht darnach die Möglichkeit, daß reines Chloroform während einer Operation der Zersetzung anheimfällt.

Ein Unterscheidungsmerkmal zwischen Chloroform aus Alkohol und solchem aus Aceton soll nach Finnemore und Wade⁴ darin bestehen, daß ersteres immer geringe Spuren von Äthylchlorid enthält, was dem aus Aceton gewonnenen Chloroform natürlich fehlt. Verf. sind der Meinung, daß dieser Gehalt an Äthylchlorid eine

1. Apoth.-Ztg. 1904, 759.

2. Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, 806.

3. Bullet. général de Therap. 147. 921; d. Biochem. Centralbl. 1904, 128.

4. Pharm. Journ. 1904, No. 1773; d. Pharm. Ztg. 1904, 567.

gewisse Bevorzugung des Alkoholchloroforms als Anästhetikum bedinge.

Chloroformaufbewahrung; von Témoin¹. Verf. bediente sich seit länger als 5 Jahren ohne jede Störung eines Chloroforms, das er durch Zusatz von Schwefel — 4 g auf 1 kg Chloroform — haltbar gemacht hat. Dieses Chloroform kann mehrere Monate, ohne die geringste Veränderung zu erleiden aufgehoben werden.

Die elektrolytische Darstellung von Bromoform durch Elektrolyse einer Bromkaliumlösung in Gegenwart von Aceton gelingt nach den Versuchen von E. Müller und R. Loebe² auch ohne Anwendung eines Diaphragma, wenn zur Unschädlichmachung des auftretenden freien Alkali ein Kohlensäurestrom durch den Elektrolyten geleitet wird. Es wurden jedoch Stromverluste von über 30 % beobachtet, die wahrscheinlich in einer Bromatbildung ihren Grund haben.

Über die elektrolytische Darstellung von Jodoform und Chloroform aus Aceton hat J. E. Teeple³ berichtet. Zur Darstellung des Jodoforms benutzte Verfasser eine ziemlich tiefe Kristallisierschale, auf deren Boden ein Platinblech von 0,4 qdm als Anode lag, während ein Stück Platindraht als Kathode gerade unter die Oberfläche der Flüssigkeit tauchte. Die Lösung, welche aus 25 bis 30 g Kaliumjodid, 200 bis 250 ccm Wasser und 2 ccm Aceton bestand, wurde durch ein Rührwerk in lebhafter Bewegung erhalten. Die Zelle fand sich in einem Bade, durch welches die Temperatur auf 25 ° oder weniger gehalten wurde. Die Stromdichte an der Anode betrug für jeden qdm 1 bis 6 Ampère, die Spannung 3 bis 12 Volt, je nach der Stärke und Wärme der Lösung, der Stromdichte, sowie der Entfernung zwischen den Anoden. In den Stromkreis war ein Kupfervoltmeter und ein Ampèrometer eingeschaltet. Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist es nötig, das freiwerdende Alkali, sobald es sich bildet, zu neutralisieren. Hierzu benutzte der Verfasser Kohlendioxyd, Jodwasserstoff und Jod. Letzteres erwies sich als der dazu geeignetste Körper. Bei dieser Darstellungsweise ist folgendes von großer Wichtigkeit: Vermeidung eines Alkaliüberschusses; die Temperatur darf nicht so hoch steigen, daß viel Kaliumjodat entsteht; beständiges Umrühren, damit die an der Anode entstehende verdünnte Jodlösung stets auf eine sehr verdünnte Lösung von Kaliumhydroxyd, das an der Kathode entsteht, einwirken kann. Wie schon oben gesagt, scheint ein Jodzusatzt bei einem dauernden Prozeß der geeignetste zu sein. Für jedes gebildete Molekül Jodoform sind der Lösung je ein Molekül Aceton und Kaliumjodid, sowie zwei Atome Jod zuzusetzen, um dieselbe genau auf ihre ursprüngliche Zusammensetzung zu bringen, abgesehen von der Gegenwart eines Moleküles Kaliumacetat. Das erhaltene Jodoform schmolz ohne weitere Reinigung bei 119 ° und

1. Sem. med. 1904, No. 23; d. Deutsch. Med.-Ztg. 1904, 963.

2. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 215.

3. Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, 170 u. 536.

war in Schwefelkohlenstoff vollständig löslich. In Bezug auf die Chloroform-Darstellung waren zunächst Versuche angestellt worden, um zu ermitteln, welche Wirkung Chlor auf Aceton enthaltende Natrium-, Kalium- und Kalkhydratlösungen ausübt, wenn Elektrolyse daran nicht beteiligt ist. Durch Bildung von Chloraten lieferten die beiden ersten ziemlich unbefriedigende Mengen an Chloroform, während die der dritten gute waren. Zu diesem Zwecke wurden 9,3 g reiner Ätzkalk gelöscht, in 75 ccm Wasser verteilt und nach Zusatz von 7 ccm Aceton ein langsamer Chlorstrom eingeleitet. Hierbei wurde das die Mischung enthaltende Gefäß hül gehalten, sowie öfters kräftig geschüttelt. 4,4 ccm Chloroform hatten sich abgesondert, weitere 0,4 ccm wurden durch Dampfdestillation gewonnen, während sich im ganzen etwa 7,2 g von der Lösung getrennt hatten. Demnach würde die elektrolytische Chloroformgewinnung aus einer acetonhaltigen Calciumchloridlösung die beste sein, wenn der durch die an der Kathode entstehenden Niederschläge verursachte hohe Widerstand beseitigt werden könnte. Als bester Versuch wurde folgender befunden: 100 ccm Wasser, 20 g Natriumchlorid und 4 ccm Aceton wurden in einen 150 bis 200 ccm fassenden Zylinder gegeben. Anode war ein Platinzylinder, Kathode ein Platindraht. Mit dem Gefäß war ein Rückflußkühler durch einen Kork verbunden. Unter dauernder Kühlung wurde elektrolysiert bei gleichzeitigem Einleiten eines langsamen Chlorstromes, um das frei gewordene Alkali zu neutralisieren. Für den qdm betrug die Anodenstromdichte etwa 6 Ampère oder weniger. Nach Verlauf von 8 bis 10 Ampère-Stunden vermag man mittels einer Pipette eine kleine Chloroformmenge vom Boden des Gefäßes zu entnehmen, während eine Dampfdestillation noch mehr liefert. Die erhaltene Menge an Chloroform entspricht nicht der ganzen Stromwirkung, auch nicht der des wirklich gebildeten Chloroform, da das Aceton einen großen Teil desselben noch in Lösung hält. Bei andauernder, fabrikmäßiger Darstellung ließe sich die Verlustquelle beseitigen.

Über die Zersetzung des Jodoforms; von W. B. Hardy und E. G. Willcock¹. Verff. stellten fest, daß bei Lösungen von Jodoform in verschiedenen Lösungsmitteln (Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid, Pyridin, Amyl- und Äthylalkohol) zum Freiwerden von Jod sowohl Sauerstoff vorhanden sein, als auch eine Art von Strahlen einwirken muß. Entfernt man den Sauerstoff durch Kohlensäure, so bleibt im Tageslicht die gelbliche Farbe bestehen. Fehlen Lichtstrahlen, so verändert sich die Lösung selbst bei einem Überschuß von Sauerstoff nicht, doch vermag ein Erhitzen bis fast zum Siedepunkte des Lösungsmittels im Dunkeln eine Zersetzung herbeizuführen. Sind Salze einwertiger Säuren, wenn dieselben auch von dem betreffenden Lösungsmittel nicht gelöst werden, zugegen, so tritt die Zersetzung rascher ein, dagegen wird dieselbe verlangsamt durch Salze der zweiwertigen Säuren.

1. Zeitschr. f. phys. Chem. 1904, Heft 8.

Auch Radiumstrahlen machen aus Jodoformlösungen in kurzer Zeit Jod frei.

Zersetzung von Jodoform unter der Einwirkung von Lichtstrahlen; von Edm. van Aubel¹. Verf. zeigte, daß auch nicht-flüssige Jodoformmischungen, wie Jodoform und Vaseline, durch Sonnenlicht und durch Radiumstrahlen zersetzt werden. Bei -45° war, wenigstens bei mäßiger Belichtung, keine Zersetzung durch das Licht mehr zu konstatieren.

Zur Prüfung von Jodoform bemerkte Utz², daß es wünschenswert sei, neben den vom D. A.-B. vorgeschriebenen Untersuchungen des Jodoforms auch eine Gehaltsbestimmung desselben vorzunehmen. Er empfiehlt zu dem Zwecke eine maßanalytische Bestimmung unter Zugrundelegung des seinerzeit von Lehmann³ angegebenen Verfahrens: 0,1 g Jodoform löst man in 10 ccm Spiritus aethereus, setzt einige Tropfen rauchender Salpetersäure und 10 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Silbernitratlösung hinzu und erhitzt allmählich auf dem Wasserbad so lange, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Äther und salpetriger Säure riecht. Ist die Flüssigkeit über dem ausgeschiedenen Jodsilber farblos geworden, so gibt man nach dem Erkalten 50 bis 100 ccm Wasser, sowie ungefähr 1 ccm gesättigte Eisenalaunlösung hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ N.-Rhodanammoniumlösung den Silbernitratüberschuß zurück. Von der angewendeten Menge Silbernitratlösung zieht man die zum Zurücktitrieren verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Rhodanammoniumlösung ab. Jedes Kubikzentimeter der zur Ausfällung des Jodsilbers benötigten Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ N.-Silbernitratlösung entspricht = 0,0131 g Jodoform. Bei der Berechnung empfiehlt Utz 1 % Feuchtigkeitsgehalt und so viel Alkalichloride, die ja mitbestimmt werden, zu gestatten, daß 98–99 % Reinjodoform erhalten werden.

Äthyl- und Methylarsen erhält man nach Auger⁴ auf folgende Weise: Eine Lösung aus 275 g Natriummethylarsinat, 300 g Natriumhypophosphit, 300 g Schwefelsäure und Wasser qu. s. zu einem Liter scheidet beim Erhitzen im Dampfbad eine schwere, gelbliche Flüssigkeit ab, die knoblauchartig riecht und etwa aus 90 % Methylarsen und 10 % arseniger Säure besteht. Durch Destillieren dieser Flüssigkeit im Vakuum erhält man in den ersten Anteilen reines Methylarsen von der Formel $(\text{CH}_3\text{As})_4$. Dasselbe wird durch Alkalien nicht angegriffen. Konzentrierte Schwefelsäure löst es in der Wärme, wobei sich Schwefeldioxyd und Methylarsin-oxyd bildet. An der Luft oxydiert sich das Methylarsen langsam; durch eine Spur Salzsäure wird es polymerisiert und bildet dann ein schwarzbraunes Pulver. Durch Salpetersäure wird es zu Methylarsinsäure und Arsensäure oxydiert. In ganz der gleichen Weise erhält man Äthylarsen, welches ebenfalls ein gelbes Öl bildet, sich aber viel schwieriger polymerisiert als das Methylarsen.

1. Physik. Zeitschr. 1904, 687; durch Chem. Zentralbl. 1904, II, 1876.

2. Pharm. Zentralh. 1904, 985. 8. Dies. Bericht 1900, 460.

4. Rép. de Pharm. 1904, No. 8; d. Pharm. Ztg. 1904, 770.

Über das Verhalten von Kakodylsäure und Arrhenal im Marshschen Apparat und charakteristische Unterschiede zwischen beiden Arsenpräparaten; von D. Vitali¹. Kakodylsäure zeigt im Marshschen Apparat dasselbe Verhalten wie Arsen in anorganischen Verbindungen. Hierbei ist jedoch zu bemerken, daß ein Zusatz von Platinchlorid, den man zuweilen macht, um die Reaktion der Salzsäure auf Zink zu beschleunigen, unterbleiben muß, da sonst die charakteristischen Ringe und Flecke nicht erscheinen. Dies erklärt sich wahrscheinlich daher, daß die Kakodylsäure durch naszierenden Wasserstoff zu Kakodyloxyd reduziert und dasselbe mit dem Platinchlorid ein festes Doppelsalz bildet. Diese Tatsache kann benutzt werden zur Untersuchung, ob Kakodylsäure oder kakodylsaures Natrium Arsen in mineralischer Form enthalten. Arrhenal (methylarsinsaures Natrium) entwickelt im Marshschen Apparat ohne Zusatz von Platinchlorid keine weißen Dämpfe wie Kakodylsäure, erzeugt aber wie diese im dünnen und abgekühlten Teile der Röhre Arsenringe. Arrhenal mit Platinchlorid gibt im Marshschen Apparate keine Arsenringe; auch hier ist wahrscheinlich die Bildung eines festen Doppelsalzes die Ursache der Nichtbildung der Ringe. Kakodylsäure und Arrhenal zeigen noch weitere Unterschiede. 1. Wenn man verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure auf Zink in Gegenwart von Kakodylsäure einwirken läßt, so entwickeln sich nach kurzer Zeit weiße Dämpfe, die sehr stark nach Kakodyloxyd riechen. Nimmt man statt Kakodylsäure Arrhenal, so entwickeln sich zwar keine Dämpfe, aber mit der Zeit nimmt die Flüssigkeit eine grüngelbliche Färbung an, später zeigt sich im oberen Teile des Reagensglases eine schwache Schicht einer weißen Masse, die nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung eine schöne rote Färbung annimmt. Diese Substanz ist unlöslich in Wasser, löst sich aber unter Entfärbung in konzentrierter Salpetersäure. Verdampft man diese Lösung zur Trockne, so erhält man einen Rückstand, der mit Kaliumpersulfat und konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme behandelt eine Flüssigkeit gibt, die auf Zusatz von Schwefelwasserstoff einen reichlichen gelben Niederschlag von Schwefelarsen erzeugt. 2. Gegen Bettendorfsches Reagens. Kakodylsäure mit diesem Reagens erwärmt, entwickelt weiße, nach Kakodyl riechende Dämpfe, ohne sich zu färben. Arrhenal entwickelt keine Dämpfe und riecht nicht. Erwärmt man aber weiter, so bildet sich am kalten Teile des Reagensglases ein weißes Sublimat, das bei weiterem Erwärmen zitronengelb wird. Diese Färbung teilt sich auch der Flüssigkeit mit; fährt man mit der Erhitzung fort, so wird die Flüssigkeit rötlich, dann braun und das gelbe Sublimat wird rot, violett und schließlich braun. 3. Behandelt man kakodylsaures Natrium mit HgCl_2 , so entsteht ein weißer Niederschlag, welcher die Farbe nicht ändert. Arrhenal mit HgCl_2 gibt einen weißgelblichen Niederschlag, der beim Umrühren in Rotbraun übergeht. Kakodylsaures Natrium mit AgNO_3

1. Bollet. chimic. Farmaceut., Oktober 1908.

gibt eine weiße Trübung, die beim Erwärmen deutlicher wird, dann aber sich schwärzt. Arrhenal mit AgNO_3 gibt einen weißen, reichlichen Niederschlag, der beim Umschütteln gelb wird, bei weiterem Zusatz von AgNO_3 sich wieder weiß färbt. Beim Erwärmen schwärzt sich die Mischung.

Methylarsinsaures Quecksilberoxydul $\text{CH}_3\text{AsO}_2\text{Hg}$, erhält man nach Saint-Sernin¹ durch Einwirkung von Methylarsinsäure auf eine mit Salpetersäure schwach angesäuerte Lösung von Quecksilberoxydulnitrat. Es bildet sich dabei nach und nach ein Niederschlag von nadelförmigen Kristallen, die in Wasser sehr schwer löslich sind. — *Methylarsinsaures Quecksilberoxyd* $\text{CH}_3\text{AsO}_2\text{Hg}$ erhält man durch Zersetzung eines Merkurisalzes mit Arrhenal. Am besten bedient man sich des Merkurinitrats. Man mischt die mit Salpetersäure angesäuerten Lösungen, welche die Agentien im molekularen Verhältnis enthalten, und dampft die Mischung auf dem Wasserbade ein, bis Kristalle sich ausscheiden. Dieselben lösen sich 1:1000 in Wasser.

Ichthyol, Petrosulfol und Trasulfan sind in dem chemisch-pharmazeutischen Laboratorium des Allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereins untersucht worden. Dem Untersuchungsbefunde ist zu entnehmen, daß Ichthyol und Petrosulfol sich in Wasser, Glycerin und einem Gemisch gleicher Teile 70 % igen Weingeistes und Äther klar lösen, während Trasulfan in letzterem Falle einen geringen Rückstand hinterläßt. Bei einem Vergleich von Ichthyol und Petrosulfol kann man wohl von therapeutischer Gleichwertigkeit, nicht aber von einer chemischen sprechen; denn letztere läßt sich nicht beweisen. Eine zweifellose Identitätsermittlung für Ichthyol kann nicht durch die Löslichkeitsverhältnisse, den eigenartigen Geruch, die Bestimmung des Schwefel- und Ammoniakgehaltes erfolgen. Dagegen konnte das Trasulfan wegen seines niedrigen Gesamtschwefels und verhältnismäßig hohen Gehalts an Sulfatschwefel dem Ichthyol gegenüber als nicht gleichwertig bezeichnet werden.

Petrosulfol hat G. J. Witol² untersucht. Derselbe beschrieb es als eine rötlich-braune, fast durchsichtige dickflüssige Masse mit einem eigenartigen durchdringenden Geruche. Dieselbe löst sich leicht in Wasser zu einer durchsichtigen, grünlich fluoreszierenden Flüssigkeit auf. Ebenso löst sie sich vollständig in Glycerin und teilweise in einer Mischung gleicher Teile 70 % igen Weingeistes und Äther. Sie mischt sich in allen Verhältnissen mit Vaseline, Schweinefett und Lanolin. In Wasser aufgelöst und mit Salzsäure behandelt, scheidet sie eine braune harzige in Wasser und Äthyläther lösliche Masse aus. Abgedampft und getrocknet verbleiben 54,71 %, die 16,27 % Schwefel enthalten. Im ganzen entspricht es dem Ammonium sulfoichthyolicum. Darsteller ist G. Hell & Co. in Troppau.

Neue Thiolpräparate brachte die Firma J. D. Riedel⁴ in

1. Nouv. Reméd. 1904, No. 6. 2. Zeitschr. d. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 1904, 57. 3. Pharm. Centralh. 1904, 198. 4. J. D. Riedel, Berlin, Bericht 1904.

den Handel. *Thiolwismut* bildet ein im Wasser unlösliches, graubraunes, neutral reagierendes Pulver von 20—21 % Wismutgehalt. 100 Teile verdünnte Ammoniakflüssigkeit (80 Teile Wasser und 20 Teile Liquor Ammon. caust. 0,91) lösen 0,19 Teile, 100 Teile Äther lösen 0,24 Teile, 100 Teile Benzol lösen 0,35 Teile, 100 Teile Chloroform lösen 0,43 Teile Thiolwismut. Das Präparat ist als austrocknendes, epithelbildendes Mittel von der vereinten Wirksamkeit der Komponenten in Aussicht genommen. *Thiolsilber* bildet ein in Wasser unlösliches, graubraunes, neutral reagierendes Pulver von ca. 12,5 % Silbergehalt. 100 Teile obiger Ammoniakflüssigkeit lösen 1,38 g Thiolsilber. 100 Teile Alkohol lösen 0,64 Teile, 100 Teile Äther 0,24 Teile, 100 Teile Benzol 0,54 Teile, 100 Teile Chloroform 1,08 Teile, 100 Teile Olivenöl 1,08 Teile. Es soll in der Wundbehandlung besonders bei Ekzemen Anwendung finden. *Thiolquecksilberoxydul* ist ein dunkelbraunes, neutral reagierendes, 23,08 % Quecksilber enthaltendes Pulver, welches therapeutische Verwendung noch nicht gefunden hat. *Thioleisenoxydul* bildet ebenfalls ein dunkelbraunes, neutral reagierendes Pulver mit 2,89 % Eisen. *Thioleisenoxyd*, ein dunkelbraunes, neutral reagierendes Pulver mit 2,34 % Eisen. Die Thioleisenverbindungen sollen medizinisch geprüft werden. *Thiolzink*, ein dunkelbraunes Pulver von 2,1 % Zinkgehalt. *Thiolaluminium* enthält 1,20 % Aluminium.

b. Einsäuerige Alkohole, Äther und Substitute derselben.

Bestimmung des Methylalkohols nach dem Jodidverfahren, insbesondere in den Holzdestillationsrückständen; von M. J. Stritar und H. Zeidler¹.

Die Bestimmung des Methylalkohols bei Gegenwart von Äthylalkohol gründeten Thorpe und Holmes² auf das verschiedenartige Verhalten der beiden Alkohole zu Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Bei geeigneter Leitung des Prozesses wird Methylalkohol durch dieselben vollkommen zu Kohlendioxyd und Wasser verwandelt, während Äthylalkohol in Essigsäure übergeführt wird und nur sehr geringe Mengen desselben, nämlich höchstens 0,5 %, zu Kohlendioxyd verbrennen. Man mischt die zu untersuchende Probe derart mit Wasser, daß 50 ccm der Lösung nicht mehr als 1 g Methylalkohol und bei Gegenwart von Äthylalkohol nicht mehr als 4 g des Alkoholgemisches enthalten, bringt 50 ccm der Lösung in einen mit Stopfen und Ansatzrohr versehenen 300 ccm-Kolben, fügt 20 g Kaliumdichromat und 80 ccm Schwefelsäure (1:4) hinzu und läßt 18 Stunden stehen; alsdann versetzt man wiederum mit 10 g Kaliumdichromat, 50 ccm Schwefelsäure und 50 ccm Wasser erhitzt man 10 Minuten lang zum Sieden, verdrängt das im Apparat enthaltene Kohlendioxyd durch Einleiten von Luft und

1. Zeitschr. f. anal. Chem. 1904, 387.

2. Proc. Chem. Soc. 1908, 285.

sammelt sie in gewogenen Natronkalkrohren. Bei Gegenwart von Äthylalkohol ist zu berücksichtigen, daß 1 g Äthylalkohol bei der in der angegebenen Weise ausgeführten Oxydation 0,01 g Kohlendioxyd liefert, die Resultate also einer entsprechenden Korrektur bedürfen.

Verfahren zur Darstellung von Alkohol aus Acetylen. Man behandelt ein Gemisch von 1 Raumteil Acetylen und 4 Raumteilen Wasserstoff mit Ozon, das aus elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff im Ozonisator erzeugt wird. Das Reaktionsgefäß wird dabei mit flüssiger Kohlensäure soweit gekühlt, daß der Alkohol keine weitergehende Oxydation erfahren kann. D. R.-P. 149893 von la Société S. Jay u. Co. in Paris¹.

Die fabrikmäßige Darstellung von Alkohol aus Holz erfolgt in einer Versuchsanlage im Highland-Park bei Chicago nach Patenten von A. Classen². Zunächst wird Cellulose in Zucker verwandelt, indem Sägespäne mit einem Drittel ihres Gewichtes einer 3 % igen Lösung von schwefliger Säure angefeuchtet werden, worauf die Temperatur in einem Digestor mittels Dampf auf 145° gesteigert wird. Nach 90 Minuten erhält man eine trockene, braune Masse. Aus dem Auslaßdampf können 85 % schweflige Säure zurückgewonnen werden. Durch zehnmaliges Auswaschen der braunen Masse erhält man aus 1016 kg Sägespäne 225 bis 250 kg Zucker, von dem 70 bis 80 % gärunsfähig sind. Nach Abstumpfung der Säure durch Calciumkarbonat kommt die Zuckerlösung in Gärungsküpen, wird auf 30° erwärmt und mit Hefe versetzt. Nach einer halben Stunde beginnt eine lebhafte Gärung, die nach 8 bis 10 Stunden beendet ist. Darauf wird der Alkohol abdestilliert. Aus einer Tonne Holz wurden 24½ bis 27 Gallonen (1 Gallone = 4,543 L.) absoluter Alkohol erhalten. Der Preis einer »absoluten Gallone« stellte sich auf 13 Cents (gleich 55 Pf.), man hofft aber bis auf 7 Cents (gleich 30 Pf.) zu kommen. Die Rückstände können zu Briketts gepreßt und in Brennöfen verkohlt werden. Hierbei werden Holzgeist, Holzteer und Essigsäure gewonnen, während die zurückbleibende Kohle in Hochöfen Verwendung finden kann.

Über die Schwankungen des spezifischen Gewichtes von Wasseralkoholmischungen; von H. Vittenet³. Eine genaue Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Wasseralkoholmischungen, die weniger als 10 g Alkohol pro Liter enthalten, führte zu folgenden Werten:

Die Gemische enthalten		Gewicht gleicher Volumina der Alkoholwassermischungen in Grammen	Spezifisches Gewicht
Wasser	Alkohol		
1000	—	109,8504	1
999	0,9977	109,8294	0,99980
998	1,9469	109,8082	0,99961
997	2,9922	109,7860	0,99941
996	4,9865	109,7460	0,99904
993	6,9809	109,7024	0,99865
990	9,9726	109,6888	0,99807•

1. Pharm. Zentralh. 1904, 1002. 2. Pharm. Praxis 1904; d. Pharm. Centralh. 1904, 468. 3. Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 29, 89.

Katalytische Zersetzung des Äthylalkohols durch fein verteilte Metalle; regelmäßige Bildung von Aldehyd; von Paul Sabatier und J. B. Senderens¹. Wird Alkoholdampf über frisch reduziertes Kupfer geleitet, so bildet sich zwischen 200 und 330° in glatter Reaktion Acetaldehyd und Wasserstoff; Bildung von Äthylen und Wasser erfolgt hierbei entgegen den Angaben von Ipatjew nicht. Bei 420° zersetzt sich ein Teil des gebildeten Aldehyds in Kohlenoxyd und Methan, ohne daß eine Abscheidung von Kohlenstoff stattfindet. — Wird an Stelle des Kupfers reduziertes Nickel verwendet, so beobachtet man neben der Bildung von Aldehyd eine Reihe von Nebenreaktionen. Bei 178° wird nahezu die Hälfte des gebildeten Aldehyds wieder in Kohlenoxyd und Methan zerlegt, und zwar nimmt diese Zersetzung noch mit steigender Temperatur zu. Nebenher geht eine teilweise Reduktion des Kohlenoxyds zu Methan. Bei 230° beginnt die Spaltung des Kohlenoxyd in Kohlenstoff und Kohlensäure. — Wie das Nickel wirkt auch reduziertes Kobalt, jedoch tritt die Zersetzung des Kohlenoxyd in Kohlenstoff und Kohlensäure hier später ein. — Platinmohr leitet die Reaktion bei 270° ein, jedoch zersetzt sich bei 310° bereits $\frac{3}{4}$ des gebildeten Aldehyds wieder in Kohlenoxyd und Methan, ohne daß Abscheidung von Kohle erfolgt. — Verff. sind geneigt, die Reduktion des Alkohols zu Aldehyd unter gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoff durch die Annahme einer intermediären Bildung eines unbeständigen Metallhydrürs zu erklären.

Über den Desinfektionswert des Alkoholdampfes berichtete Satta². Absoluter Alkohol ist zur Desinfektion ungeeignet, da er, sobald er mit eiweißhaltigen Substanzen in Berührung kommt, alles Wasser derselben an sich zieht und sie austrocknet, ohne in sie einzudringen. Dagegen hat Alkohol in wässriger Lösung, also der verdünnte Alkohol, eine stark bakterientötende Eigenschaft. Alkoholdämpfe haben nun die gleiche Wirkung wie der flüssige Alkohol. Dämpfe eines Alkohols von 40–50%iger Lösung haben einen schnellen und sicheren Desinfektionswert (Milzbrandsporen werden in 5 Minuten unfehlbar abgetötet), solche von 70–80% einen schwachen und solche von 90% keinen; auch unter 40% nimmt die desinfizierende Wirkung ab. Apparate sind kaum erforderlich, man braucht nur 5 Minuten und noch weniger Zeit zur darauffolgenden Lüftung. Alle Alkoholarten sind geeignet. Außer für Wohnräume ist diese Methode besonders für Eisenbahnwagen empfehlenswert.

Zur quantitativen Bestimmung des Äthylalkohols empfiehlt St. Bugarszky³ ein Verfahren, welches auf der bekannten Tatsache beruht, daß überschüssiges Brom den Alkohol in verdünnter wässriger Lösung im Sinne der Gleichung: $C_2H_5.OH + 2Br + H_2O = C_2H_4O_2 + 4HBr$ zu Essigsäure oxydiert. Dieser Oxydationsprozeß, welcher bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr lang-

1. Compt. rend. 186, 738.
3. Chem.-Ztg. 1904, 20.

2. La Riforma med. 1903, No. 10.

sam verläuft, ist um 80° herum innerhalb zweier Stunden beendet; hierauf wird der Bromüberschuß weggekocht und die entstandene Bromwasserstoffsäure nach Volhard bestimmt, woraus sich der Alkoholgehalt berechnet. Das Verfahren ermöglicht die bequeme und genaue Bestimmung von noch 0,5–0,01 % Alkohol.

Über den Nachweis von denaturiertem Branntwein in pharmazeutischen Präparaten; von Friedrich Eschbaum¹. Zum Nachweis von denaturiertem Branntwein empfiehlt Verf. das Verfahren von Legal zum Nachweis von Aceton, da Aceton ein integrierender Bestandteil des zu medizinischen Zwecken denaturierten Branntweines ist. Man verdünnt etwa 2 ccm des zu untersuchenden Präparates in einem Reagensglase mit etwa der zehnfachen Menge Wasser, setzt, ohne auf die entstehende Trübung oder Fällung Rücksicht zu nehmen, mehrere Tropfen einer frisch bereiteten starken Nitroprussidnatriumlösung zu, gibt einige Kubikzentimeter Natronlauge und, nachdem man gut durchgeschüttelt hat, mehrere Tropfen oder einige Kubikzentimeter Eisessig zu und mischt langsam durch. Bei Gegenwart von Aceton tritt auf Zusatz von Lauge Gelbfärbung und auf Zusatz von Eisessig Violett- und Rotfärbung ein. Man kommt auch mit dunklen Flüssigkeiten zum Ziel, wenn man Parallelversuche mit reinen Präparaten daneben vornimmt. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, abzudestillieren und mit dem Destillat die Reaktion anzustellen. Außer mit denaturiertem Branntwein hergestellten Präparaten sind auch solche aus minderwertigem Weingeist bereitete Produkte im Handel. Es genügt in solchen Fällen, die Tinktur mit der fünffachen Menge Wassers zu verdünnen und mittels des Geruchs und Geschmacks mit einem ceteris paribus hergerichteten Testobjekt zu vergleichen.

Herstellung von Hartspiritus unter Verwendung von verseiftem Hammel- oder Hirschtalg. Man setzt dem Talg vor der Verseifung Stearinsäure zu, um diese in dem Talg anzureichern. Beispielsweise erwärmt man 100 Teile ausgelassenen Hammel- oder Hirschtalg mit 12½ Teilen geschabter Stearinsäure bis zum Schmelzen und rührt die Masse gut durcheinander. Nach dem Erkalten verseift man die Mischung mittels Natronlauge. Die verseifte Masse wird getrocknet und gepulvert. 1 Teil des Pulvers wird mit 10 bis 25 Teilen Spiritus von 80 oder mehr Prozent in einem Gefäß bis zur vollständigen Lösung erhitzt. Nach dem Erkalten hat man Hartspiritus. D. R.-P. 152682. H. Hempel, Berlin².

Darstellung von Trichlorisopropylalkohol. Eine praktische Verwendung des Trichlorisopropylalkohols der Formel $\text{CCl}_3 > \text{CH.OH}$, welcher wertvolle hypnotische Eigenschaften besitzt, war bisher wegen der schwierigen Darstellung des genannten Körpers ausgeschlossen. Es hat sich nun ergeben, daß man den Körper leicht auf die Weise herstellen kann, daß man die bekannten Magnesiumhalogenmethyldoppelverbindungen auf Chloral einwirken läßt und

1. Ber. d. D. pharm. Ges. 1904, 133.

2. Apoth.-Ztg. 1904, 522.

die so gebildeten Halogenmagnesiumverbindungen des Trichlorisopropylalkohols vom Typus $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CCl}_3)\text{O.Mg}$. Halogen mit Wasser oder verdünnten Säuren zersetzt. Beispielsweise werden 24 Gewichtsteile Magnesiumspäne in einen mit Rückflußkühler und Rührwerk versehenen Apparat, welcher durch Eis gekühlt werden kann, gebracht und mit der genügenden Menge wasser- und alkoholfreien Äthers übergossen. Dann läßt man aus einem Scheidetrichter langsam und unter beständigem Rühren 142 Gewichtsteile Jodmethyl, welche mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt sind, zutropfen. Unter Erwärmen löst sich das Metall, wobei sich die bekannte Doppelverbindung $\text{Mg} < \overset{\text{J}}{\text{CH}_2} \text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$ bildet. Zu der so erhaltenen Lösung von Jodmethylmagnesium werden nach und nach bei sorgfältiger Kühlung und unter Rühren 147,5 Gewichtsteile Chloral, gelöst in der entsprechenden Menge trockenen Äthers, hinzugefügt. Das Gemisch wird darauf vorsichtig mit Eis und Wasser versetzt. Dann gibt man so viel verdünnte Säure hinzu, bis die ausgefallene Magnesiumverbindung in Lösung gegangen ist. Hierauf wird die Ätherlösung abgezogen, getrocknet und durch Abdestillieren des Äthers konzentriert. Durch Destillation des erhaltenen Öles wird der Trichlorisopropylalkohol vom Schmp. $49,2^\circ$ isoliert. Er kann durch Umkristallisieren aus Äther und Ligroin noch weiter gereinigt werden. D. R.-P. 151545. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld¹.

Über den Ursprung der Fuselöle; von O. Emmerling². Die Entstehung der bei der alkoholischen Gärung in mehr oder minder großen Mengen sich bildenden höheren Alkohole ist bis jetzt weder, was das Bildungsmaterial anbelangt, einwandsfrei aufgeklärt, noch herrscht Einigkeit über die Ursache der Bildung der Fuselöle. Bald wird deren Entstehung auf die Hefentätigkeit, bald auf Bakterienwirkung zurückgeführt. Verf. weist nun unzweifelhaft nach, daß die Fuselöle aus Kohlehydraten durch anaerobe Bakterien gebildet werden, und zwar sind Stärke und Saccharose besonders geeignete Gärungsmaterialien. Merkwürdigerweise liefern beide die größte Menge an Fuselölen, wenn sie nicht hydrolysiert sind. Die Hydrolyse besorgen die Bakterien selbst. Wurden 1000 g gekochte, fein zerquetschte Kartoffeln mit 50 g Weizenbrot als stickstoffhaltigem Nährmaterial, kohlensaurem Calcium und mit Kartoffelschalen versetzt, in 3 Liter Wasser suspendiert, unter anaeroben Bedingungen 4 Wochen bei 37° vergoren, so konnten 25 ccm höhere Alkohole direkt durch Destillation abgeschieden werden. Unter denselben Bedingungen lieferten 500 g Melasse mit 48 % Zucker 19 ccm Fuselöle, dagegen wurden nach der Verzuckerung der Stärke mit Malz resp. nach Inversion des Rohrzuckers ceteris paribus nur 1,8 resp. 1,5 ccm Fuselöl erhalten. Als Nebenprodukte traten Wasserstoff, Kohlensäure und Buttersäure auf. Auch aus Pentosen

1. Apoth.-Ztg. 1904, 410.

2. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 3535.

(Arabinose, Xylose, ferner aus Holzgummi, also auch aus Pentosanen) wurden höhere Alkohole gebildet.

Aus den Untersuchungen von A. Kailan¹ über *Gärungsamylalkohol* geht hervor, daß derselbe vorwiegend aus Isopropyläthanol besteht. Er liefert bei der Oxydation größtenteils Isovaleriansäure. Es wurden untersucht Amylalkohol aus Kartoffelsprit, Amylalkohol aus Melassesprit, Amylalkohol aus Maissprit und ein Gärungsamylalkohol unbekannter Abstammung, wahrscheinlich aus Kartoffelfuselöl. Sämtliche waren optisch aktiv und zwar linksdrehend.

Der Amylalkohol des Handels und der reine synthetische Amylalkohol. R. Locquin² hat nach der Grignardschen Methode synthetischen Isoamylalkohol dargestellt, welcher bei 129,5–130,5° (131° korr.) unter 765 mm siedet ($D_4^{20} = 0,823$), und dann verschiedene Derivate des synthetischen Produktes und des Handelsproduktes dargestellt und verglichen. Dabei zeigte sich, daß der Unterschied zwischen den Konstanten der Derivate des gewöhnlichen Isoamylalkohols und denen der Derivate des synthetischen Isoamylalkohols bedeutend sein kann, wenn es sich um unmittelbare Derivate handelt. Verf. betonte deshalb die Notwendigkeit, wenn man die Konstanten eines Produktes angibt, welches das Amylradikal enthält, stets besonders anzugeben, ob es sich um ein Amylradikal synthetischen Ursprunges oder natürlicher Herkunft handelt.

Dichlormethyläther. Leitet man nach M. Littirsch³ durch reinen Chlormethyläther $\text{CHCl}-\text{O}-\text{CH}_3$ einen durchaus trockenen Chlorstrom, so tritt selbst im diffusen Tageslicht starke Erwärmung ein, und die Substitution schreitet schnell über den Dichlormethyläther hinweg. Am halbdunklen Orte und unter Abkühlung auf etwa 12° gelangt man jedoch zum Dichlormethyläther $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{O}.\text{CH}_2\text{Cl}$. Derselbe verbindet sich in entsprechenden Lösungen direkt mit den meisten Basen, indem sich 1 Mol. des Äthers mit 2 Mol. einer einsäuerigen Base zusammenlagert, so z. B. in ätherischer Lösung mit Pyridin, in Chloroformlösung mit Strychnin.

c. Drei- und mehrsäuerige Alkohole.

Über die Entstehung des Glycerins bei der alkoholischen Gärung haben W. Seifert und R. Reisch⁴ Versuche angestellt, welche ergaben, daß die Bildung des Glycerins zur Zeit der intensivsten Gärung und Hefevermehrung am größten ist und sonach in den ersten Stadien der Gärung stattfindet. Gegen das Ende derselben sinkt die Glycerinbildung nahezu auf Null herab. Sie steht aber in keiner Beziehung zur Alkoholproduktion und ist kein direktes Gärungsprodukt, sondern ein Stoffwechselprodukt der Hefe, dessen

1. Monatsh. f. Chem. 1903, 533.

2. Bull. Soc. Chim. 1904, 8. Ser.

81, 599.

3. Ann. Chem. 1903, 330, 112.

4. Centralbl. f. Bakterien-

und Parasitenk. II, 12, 574.

Menge von deren Lebensenergie abhängt. Stoffe, welche die Tätigkeit der Hefe anzuregen vermögen, z. B. Zucker, erhöhen auch die Glycerinbildung, während die Anreicherung der Flüssigkeit mit Alkohol dieselbe verringert, aber nicht ganz unterdrückt.

Über die Glycerinbestimmung; von Zeisel und Fanto¹; sowie von Stritar².

Prüfung von Glycerin auf Eisen; von E. Dowzard³. Zum Nachweis von Eisen in Glycerin, dessen Gegenwart sich namentlich bei Glycerin-Tannin-Lösungen unliebsam bemerkbar macht, verfährt der Verf. in der Weise, daß er 75 ccm Glycerin in einem graduierten Glaszylinder mit 2 ccm einer 5 %igen Tanninlösung versetzt, mit Wasser auf 100 ccm auffüllt und die Farbe der Mischung beobachtet. Bei Abwesenheit von Eisen zeigt die Mischung nur eine schwache Färbung, bei Gegenwart von Eisen nimmt sie eine mehr oder minder intensive tintenartige Farbe an.

Über die Esterifikation der Phosphorsäure durch Glycerin; von P. Carré⁴. Verf. studierte die Bildung der verschiedenen Ester des Glycerins mit der Phosphorsäure bei verschiedenem Druck und fand, daß die Grenzen der Esterbildung sich umsomehr verschieben, je höher die Temperatur und je geringer der Druck ist. Sie kann fast bis zu 100 % heranreichen, wenn man im Vakuum der Quecksilberpumpe die Reaktion vor sich gehen läßt.

Über das glyzerinphosphorsaure Calcium berichtete Eigelberger⁵. Für die Prüfung des glyzerinphosphorsäuren Calcium ist der Gehalt an letzterem ausschlaggebend; derselbe soll theoretisch 22,66 % betragen. Ein höherer Calciumgehalt weist darauf hin, daß bei der Reaktion zwischen der Phosphorsäure und dem Glycerin ein Teil der ersteren nicht gebunden wurde, wodurch eine größere Menge Calciumkarbonat zur Neutralisation erforderlich ist. Solche Präparate sind minderwertig. Die Bestimmung des Calcium erfolgt gewichtsanalytisch nach Fresenius als Oxalat.

d. Fettsäuren der Formel $C_nH_{2n}O_2$, Aldehyde und Ketone.

Eine neue charakteristische Reaktion der Ameisensäure; von E. Comanducci⁶. Wird eine, wenn auch sehr verdünnte (0,5 bis 1 %ige) Lösung von Ameisensäure mit einer konzentrierten Natriumbisulfitlösung versetzt, so erscheint schon in der Kälte eine gelbe Färbung; wird aber die Mischung während einiger Sekunden zum Kochen erhitzt, so nimmt sie eine orangegelbe Farbe an, die später, wenn man länger erwärmt oder die Mischung sich selbst überläßt, verschwindet. Da ameisensaure Salze, Formaldehyd, Acetaldehyd, Allylaldehyd, Methyl-, Äthylalkohol, Glycerin, Essig, Propion-, Butter-, Valerian-, Milch-, Oxal-, Bernstein-, Apfel-, Zitronen-,

1. Ztschr. f. analyt. Chem. 1903, 549. 2. Ebenda 579. 3. Chemist and Drugg. 1903, 43, 1061. 4. Compt. rend. 137, 1070. 5. Americ. Journ. of Pharm. 1904, 212. 6. Chem.-Ztg. 1904, 1231.

Benzoë-, Salicyl-, Phthalsäure diese Reaktion nicht geben, kann sie als charakteristisch für Ameisensäure betrachtet und in der Analyse benutzt werden, wie auch zur Ermittlung der Ameisensäure als Verunreinigung im Formalin, Methylalkohol, Glyzerin, in Essigsäure u. s. w.

Die Darstellung von konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten. Franz. Pat. No. 341746 von M. Hamel¹. Nach diesem Patent wird der Übelstand vermieden, daß bei der üblichen Zersetzung von Formiaten mit konzentrierter Schwefelsäure ein Teil der gebildeten Ameisensäure zerstört wird. Man trägt deshalb das zu zersetzende Formiat in etwa die gleiche Menge Ameisensäure ein, gibt unter Kühlung die passende Menge Schwefelsäure hinzu und wiederholt die Zusätze des öfteren. Es scheidet sich neutrales Sulfat aus, welches man in bekannter Weise abscheidet. Der Zusatz einer bisher für nötig gehaltenen größeren Menge Schwefelsäure, als zur Bildung des neutralen Sulfates nötig ist, ist dabei überflüssig. Man erhält so eine Konzentration der Ameisensäure, welche nur von der Konzentration der zur Lösung benutzten Ameisensäure und der angewendeten Schwefelsäuremenge abhängig ist. Nach diesem Verfahren kann man, unter Verwendung einer etwa 100 %igen Ameisensäure als Lösungsmittel, in dieses etwa 100 kg Natriumformiat und unter Vermeidung von Temperaturerhöhung annähernd 70 kg konzentrierter Schwefelsäure (enthaltend 100 % H_2SO_4) eintragen; nach beendeter Reaktion wiederholt man diese Operation von neuem, um schließlich die Ameisensäure abzudestillieren. Ein anderes französisches Patent No. 342168 von R. Koepp & Cie. bezweckt eine Vereinfachung der Synthese der Formiate aus Kohlenoxyd. An Stelle der bisher üblichen möglichst konzentrierten Absorptionsmittel wurde die Anwendung von Alkalien oder Erdalkalien in Gegenwart von Wasser als zweckmäßig befunden. Man verfährt z. B. folgendermaßen: In ein auf 200° erhitztes, mit Koks beschicktes, geschlossenes Gefäß läßt man Natronlauge von 40° Bé. treten und bläst von unten etwa $\frac{3}{4}$ Stunden lang erwärmtes Kohlenoxyd ein. Das gebildete Formiat wird entweder direkt verarbeitet oder in fester Form abgeschieden. Oder man leitet ähnlich wie oben Sodalösung (30° Bé.) auf Koks, welcher auf 220° erhitzt wurde, und dann 2 Stunden Kohlenoxyd ein. Oder es wird gut durchgeführte, auf 220° erhitzte Kalkmilch von 10° Bé. verwendet. Endlich findet auch Glaubersalzlösung von 20° Bé. Verwendung, indem man die entsprechende Menge gelöschten Kalk zugibt. Mit alkalischen Erden verläuft die Reaktion etwas langsamer, und es ist ratsam, in diesem Falle die Temperatur auf 250° zu steigern, ohne daß irgend welche Dissoziation stattfindet.

Darstellung von Ammoniumformiat oder Ammoniak. Ein Gas, welches Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenmonoxyd enthält, oder ein Gemisch von Gasen oder von Gas und Dampf oder von Gas und Luft wird stillen oder Büschel-Entladungen in Gegenwart eines

1. Chem.-Ztg. 1904, 1110.

porösen katalytischen Körpers, wie Platinschwamm, ausgesetzt. Wenn man die Temperatur über 80° C. steigen läßt, so erhält man Ammoniumformiat; wenn sie unter diesem Punkt gehalten wird, so bildet sich Ammoniak. Ein geeignetes Gas hierfür ist das Dowson- oder Wassergas. Engl. Pat. No. 2200 von J. Schlutius in Karow i. Meckl.¹

Saures Ammoniumformiat erhielt E. Groschuff² durch Auflösen von neutralem Ammoniumformiat in äquimolekularer Menge wasserfreier Ameisensäure. Beim Abkühlen in Eis erstarrte die Lösung zu einer festen weißen Masse von der Zusammensetzung $\text{HCO}_2\text{NH}_4 \cdot \text{HCO}_2\text{H}$. Aus Lösungen, die etwas mehr als 1 Mol. Säure enthalten, scheidet sich das Ammoniumbiformiat bei langsamem Kristallisierenlassen in dünnen sechseckigen Tafeln aus. Durch Wasser wird es bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, bei niedrigerer jedoch ohne Zersetzung gelöst.

Die Darstellung eines haltbaren Liquor Aluminii acetici; von Beysen³. Verf. wies nach, daß die Haltbarkeit dieses viel gebrauchten Präparates zum großen Teil davon abhängt, daß die vorgeschriebene Frist des Stehenlassens der Mischung von Calciumkarbonat und Essigsäure nicht verkürzt und ein zeitweiliges Umrühren nicht versäumt wird. Die Temperatur oder ein mehr oder minder dichter Verschuß sind nach des Verf. Erfahrungen auf die Haltbarkeit der essigsauren Tonerde ohne Einfluß. Dagegen ist es für die Haltbarkeit der üblichen Verdünnungen wesentlich, daß die vom D. A.-B. vorgeschriebene Menge von Calciumkarbonat erhöht wird. Auf 1 kg Alumin. sulfuric. pur. braucht man mindestens 452 g Calciumkarbonat, wenn ein Liquor erhalten werden soll, dessen etwa 2 %ige Lösungen längere Zeit klar bleiben. Verf. hat auf Grund dieser und noch anderer Beobachtungen Vorschriften zur Darstellung haltbarer Aluminiumacetatlösungen aufgestellt.

Zum Haltbarmachen von Liquor Aluminii acetici empfiehlt H. Vörner⁴ den Zusatz von geringen Mengen Borsäure. Durch den Zusatz von 0,25 % Borsäure zum Liquor Aluminii acetici wird die Bildung von Niederschlägen dauernd verhindert, ohne daß die Wirkung des Präparates beeinflusst wird. Wiebelitz⁵ machte darauf aufmerksam, daß vor Jahren Lallemand einen Zusatz von 0,1 % Weinsäure für den gleichen Zweck empfohlen hatte.

Darstellung von Acetylchlorid. Während bei der bekannten Darstellung von Acetylchlorid aus Calciumacetat und Sulfurylchlorid eine geringe Ausbeute erzielt wird, läßt sich die Umsetzung annähernd glatt leiten, wenn man die Komponenten einem andauernden Mahlprozeß bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur unterwirft. Die besondere Wirkung der mechanischen Behandlung beruht darauf, daß beim Zusammenbringen von essigsaurem Kalk und Sulfurylchlorid eine feste Doppelverbindung entsteht. Die Umsetzung zu Acetylchlorid und Calciumsulfat tritt dann erst allmäh-

1. Chem.-Ztg. 1904, 551.

2. Ber. d. D. chem. Ges. 1908, 4851.

3. Pharm. Ztg. 1904, 125.

4. Münch. med. Wochenschr. 1904, No. 23.

5. Pharm. Ztg. 1904, 526.

lich ein, wenn die primär entstandene Doppelverbindung mit dem übrigen essigsauren Kalk in einer zerkleinernd wirkenden Mischvorrichtung, z. B. einem Kellergang oder einer Kugelmühle, behandelt wird, so daß die beiden festen Stoffe in innige Berührung gebracht werden. D. R.-P. No. 151864 von Dr. Alfred Wohl in Charlottenburg¹.

Darstellung von Acetylwasserstoffsuperoxyd in wässriger Lösung. Für innerliche Anwendung als antiseptisches Mittel wird Acetylwasserstoffsuperoxyd in folgender Weise dargestellt: In 1 l Wasser von 30—40° Wärme werden 25 g kristallinisches Benzoylacetyl-superoxyd eingetragen, hierauf das Gefäß verschlossen und kräftig geschüttelt, was innerhalb einer Stunde mehrmals zu wiederholen ist. Bald nach dem ersten Schütteln trübt sich die Lösung, und in der Ruhe setzt sich ein weißer Niederschlag von Dibenzoylsuperoxyd zu Boden. Die darüber stehende klare Lösung, welche Acetylwasserstoffsuperoxyd enthält, wird dekantiert und kann sofort verwendet werden. Die Lösung hält sich bei gewöhnlicher Temperatur viele Wochen unverändert und verwandelt sich allmählich unter Entwicklung von Sauerstoff in Essigsäure. D. R.-P. 156 998. Parke, Davis & Co., Detroit, V. St. A.

Zur Kenntnis einer neuen Esterifizierungsmethode für organische Säuren; von A. Werner und W. Seybold². Methylester von Säuren, auch von solchen, bei denen die üblichen Esterifizierungsmethoden wegen sterischer Hinderung kein Resultat ergeben, lassen sich durch Schütteln der Alkalisalze der Säuren mit Dimethylsulfat erhalten.

H. Meyer³ brachte Beiträge zur *Esterifizierung mittels Schwefelsäure*. Bei dem allgemein üblichen Verfahren, Ester aus Säuren und Alkohol unter Zuhilfenahme von Salzsäure oder Schwefelsäure zu bilden, geht diese Bildung mit möglichster Beschränkung des Zusatzes an Mineralsäure im Schoße überschüssigen Alkohols vor sich. Verf. hat nun aber gefunden, daß auch umgekehrt überschüssige Schwefelsäure als Lösungsmittel verwendet werden kann, in welcher äquivalente Mengen Alkohol und organischer Säure zur gegenseitigen Einwirkung gelangen. Wenn auch manche Säuren sich in Schwefelsäure »unverändert« lösen mögen, so wird doch im allgemeinen Bildung von gemischten Anhydriden erfolgen und namentlich dann, wenn diese Lösung erst beim Erwärmen oder längerem Stehen zu erzielen ist. Die so entstandenen *Acylschwefelsäuren* $R.CO.SO_4H$ reagieren nun ebenso glatt und rasch auf zugefügten Alkohol nach der Gleichung: $R.CO.SO_4H + HO R_1 = R.COOR_1 + H_2SO_4$, wie die analog konstituierten Säurechloride. Verf. führte eine Anzahl von Darstellungen von Estern nach dieser Methode an.

Eine neue Darstellungsweise von Aldehyden. Diese Methode beruht nach Blaise⁴ auf der Zersetzung von α -Oxysäuren in der

1. Pharm. Ztg. 1904, 761.

2. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 8658.

3. Monatsh. f. Chem. 1903, 840,

4. Compt. rend. 1904, 29.

Hitze. Aus einer Säure $C_nH_{2n}O_3$ erhält man einen Aldehyd C_{n-1} . Erhitzt man z. B. die α -Oxypelargonsäure, $C_9H_{18}O_3$, in einem Kolben, so verliert sie zuerst Wasser, alsdann geht Kohlenoxyd weg, und es destilliert ein Gemisch neutraler und saurer Produkte über. Das neutrale Produkt trennt man durch Destillation im Vakuum von den sauren Bestandteilen. Es ist der Octylaldehyd, welcher bei 81° unter einem Druck von 32 mm siedet. Die Ausbeute beträgt 57,5 % der Theorie. Das saure Destillat ist ein Gemisch ungesättigter α - β - und β - γ -Nonylsäuren. Diese Darstellung ist allgemein anwendbar. Sie gestattet von einer höheren Säure zu einem um ein C-Atom ärmeren Aldehyd zu gelangen und kann also zum Abbau dienen.

Nachweis von Formaldehyd; von F. Judd¹. Um Formaldehyd in einer Flüssigkeit nachzuweisen, versetzt man 10 ccm derselben mit dem gleichen Volumen 5 %iger Natronlauge, welche 1—2 Tropfen einer alkoholischen Phloroglucinlösung enthält: bei Gegenwart von Formaldehyd zeigt sich eine 12 Minuten lang bestehende bleibende rosenrote Färbung, die dann in ein beständiges Gelblichbraun übergeht. Bei Butylaldehyd verschwindet die rötliche Färbung innerhalb 4 Minuten, bei Gegenwart von Acetaldehyd geht sie innerhalb 6—8 Minuten in Gelblichbraun über.

Käuflicher 40 %iger Formaldehyd enthält zur Verhinderung oder Einschränkung der Polymerisation Methylalkohol in wechselnden Mengen. V. Ansay² hat gefunden, daß sich für Desinfektionszwecke ein von Methylalkohol freier Formaldehyd am besten eignet und schlug deshalb ein 32 % enthaltendes Präparat vor. Bei dieser Stärke tritt keine Abscheidung von Paraformaldehyd ein. Das spezifische Gewicht eines derartigen Präparates beträgt 1,090.

Zur Methode der Formaldehydbestimmung des Deutschen Arzneibuches; von C. Kippenberger³. Die Methode der Formaldehydbestimmung des D. A.-B. zeigt, wie Verf. nachwies, eine Reihe von Fehlerquellen, die hauptsächlich zum Ausdruck kommen: 1. in der Reaktionsfähigkeit von Hexamethylentetramin gegenüber Säuren: a) unter Bindung zu hydrolytisch nicht quantitativ spaltbaren Salzen, b) unter Rückverwandlung in Ammoniumsalz und Formaldehyd, wobei ev. weitere Reaktionswirkungen eintreten können. 2. Im Karbonatgehalt der Ammoniumlösungen der Apotheken, der sicher großen Schwankungen unterworfen ist. Diese Fehler können sich in der Praxis gegenseitig ausgleichen. Die Methode des D. A.-B. ist also keine einwandfreie. Dazu kommt, daß — wie dies ja auch gar nicht anders erwartet werden kann — eine sehr schwach saure Reaktion der Formaldehydlösung erlaubt ist, mithin dem Revisor ein gewisser Spielraum in der Zulassung der Säuremengen gegeben ist, die bei der titrimetrischen Bestimmung als Formaldehyd in Rechnung gezogen werden.

Eine einfache Methode zur Bestimmung von Formaldehyd und

1. Amer. Journ. of Pharm. 1904, 889.
Bericht über das Jahr 1903.

2. E. Merck, Darmstadt,
3. Ztschr. f. analyt. Chem. 1903, 686.

Paraformaldehyd; von Cl. Kleber¹. Zu der gewöhnlichen, im Handel befindlichen konzentrierten Natriumbisulfidlösung, welche meist eine beträchtliche Menge freier schwefliger Säure enthält, fügt man so viel Natriumhydroxyd hinzu, bis keine freie schweflige Säure durch den Geruch mehr wahrnehmbar ist. Ein geringer Überschuß an Alkali spielt hierbei keine Rolle. Diese Lösung verdünnt man mit so viel Wasser, daß genau 50 ccm $\frac{1}{1}$ N-Natronlauge (unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator) neutralisieren. Gegen diese Natriumbisulfidlösung verhält sich Formaldehydlösung wie ein Alkali. — Zur Ausführung der Bestimmung bringt man 5 ccm Formaldehydlösung in einen Erlenmeyerschen Kolben, setzt einige Tropfen Phenolphthalein hinzu, neutralisiert mit Natronlauge, da die Formaldehydlösung meist sauer ist, und läßt von der Natriumbisulfidlösung so viel hinzufießen, bis die Rotfärbung völlig verschwunden ist. 1 ccm der Natriumbisulfidlösung entspricht 0,05 g Formaldehyd. Bei der Titrierung konzentrierterer Formaldehydlösungen erwärmt sich das Gemisch von selbst, bei geringem Formaldehydgehalt muß man erwärmen, um die Rotfärbung zum Verschwinden zu bringen. Um den Gehalt von Paraformaldehyd, Trioxymethylenpulver, Formalinpastillen zu bestimmen, erwärmt man 2,0 g der Substanz mit einigen Kubikzentimetern Wasser, fügt Phenolphthalein hinzu und verfährt weiter wie oben angegeben. Die Bestimmung läßt sich innerhalb weniger Minuten ausführen. Die Natriumbisulfidlösung ist bei sorgfältiger Aufbewahrung lange Zeit unverändert haltbar.

Zur Bestimmung des Methylalkohols im käuflichen Formaldehyd; von M. J. Stritar². Nach Verf. gestaltet sich die Bestimmung einfach bei Anwendung des Jodidverfahrens. Hiernach werden 5 ccm Formaldehydlösung mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit Ammoniakflüssigkeit im Überschusse versetzt (etwa 10 ccm einer 12-%igen Lösung), dann werden 50 ccm in einen 100 ccm-Meßkolben abdestilliert, mit reiner Essigsäure schwach angesäuert und nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt. 5 ccm dieser Lösung, welche Formaldehyd nur noch in unschädlichen Spuren enthält, werden dem Jodidverfahren unterworfen. Den Gehalt des untersuchten Formaldehyds an Methylalkohol (g in 100 ccm) erhält man durch Multiplikation des gefundenen Jodsilbergewichtes mit dem Faktor 54,57. Formaldehyd liefert im Apparate Jodsilber, doch wird die Genauigkeit der erlangten Resultate, wie Versuche ergaben, bei dem für Formaldehyd charakteristischen eigentümlich langsamen Verlauf der Reaktion so gut wie gar nicht beeinträchtigt. Die vom Verf. ausgeführten Beleganalysen zeigten sehr gute Übereinstimmung und zwei an Handelsprodukten ausgeführte Bestimmungen, welche in 100 ccm einen Methanolgehalt von 16,5 g und 15,14 g ergaben, zeigten, daß der Gehalt des Handelsproduktes an Methylalkohol eine dem Fabrikanten ziemlich unerwünschte Höhe erreichen. Zum Zwecke der Betriebskontrolle dürfte daher das

1. Pharm. Rev. 1904, 94.

2. Ztschr. f. analyt. Chem. 1904, 401.

beschriebene einfache und genaue Verfahren unter Umständen mit Vorteil verwendbar sein.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Methylalkohols im Formaldehyd; von R. Gnehm und F. Kaufler¹. Verff. empfehlen folgende Methode, welche darauf beruht, daß Formaldehyd mit sulfanilsaurem Natrium kondensiert wird, der Methylalkohol alsdann abdestilliert wird; aus dem spezifischen Gewichte des Destillates ergibt sich alsdann der Gehalt an Methylalkohol. 35 ccm Wasser werden in einem Kölbchen zum Sieden erhitzt, dann portionsweise 90 g sulfanilsaures Natrium (kristallisiert) eingetragen und bis zur vollständigen Lösung weiter gekocht; darauf wird schnell abgekühlt, der Kristallkuchen mit einem Glasstab etwas zerteilt und genau 20 ccm der zu untersuchenden Formaldehydlösung einfließen gelassen. Man verschließt mit einem Kork und läßt unter zeitweiligem Schütteln 3—4 Stunden stehen; will man die Zeit abkürzen, so stellt man den Kolben in ein Wasserbad, das auf 35—40° erwärmt ist, wobei die Reaktion in 1½—2 Stunden vollzogen ist. Alsdann destilliert man unter guter Kühlung 30—35 ccm über, spült den Kühler mit Wasser nach und füllt in einem Pyknometer genau auf 50 ccm auf und die Dichte des Destillates wird in üblicher Weise bestimmt. Aus einer Reihe von Dichtebestimmungen von Methylalkohol-Wassermischungen von 0—10 g Methylalkohol auf 100 ccm Flüssigkeit fanden Verff. für die Berechnung empirisch die Formel $D_{15} = 1 - 0,00189 p + 0,00002 p$, worin p = g Methylalkohol in 100 ccm Flüssigkeit bedeuten, und berechneten nach dieser Formel eine Tabelle für den Gehalt von 0,1—10 g Methylalkohol in 100 ccm Flüssigkeit. Bei zahlreichen Bestimmungen nach dieser Methode fanden Verff. Differenzen im Maximum von 0,5—0,6 g in 100 ccm Flüssigkeit.

Die Bestimmung des Methylalkohols im Formaldehyd; von H. Bamberger². Verff. hat die Methode von Gnehm und Kaufler (s. oben) nachgeprüft und mit der Bestimmung durch Natriumbisulfit verglichen. Es ergab sich, daß die letztere einen um 3—4 % höheren Wert an Methylalkohol lieferte, da die Sulfanilsäureverbindung unter den angegebenen Bedingungen etwas Formaldehyd abgibt. Die Bisulfitmethode ist zudem der Billigkeit wegen vorzuziehen.

Über die Wechselwirkung zwischen Formaldehyd und Silbernitrat bei Gegenwart starker Basen berichtete L. Vanino³. Versetzt man eine Silberlösung mit Formaldehyd und Natronlauge, so erfolgt die Abscheidung des Silbers quantitativ, wenn man das Verhältnis 4 Teile Silbernitrat, 6 Teile Natronlauge und 2 Teile Formaldehyd wählt. Im Filtrate konnte Verf. Ameisensäure nachweisen. Die Reaktion verläuft also nach folgendem Formelbilde: $4\text{AgNO}_3 + 4\text{NaOH} = 4\text{Ag}_2\text{O} + 4\text{NaNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{NaOH} + 2\text{H.COH} = 4\text{Ag} + 2\text{H.COONa} + 2\text{H}_2\text{O}$. Bei geringerem

1. Ztschr. f. angew. Chem. 1904, 678.
3. Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 3304.

2. Ebenda 1246.

Zusätze von Natronlauge ist der Verlauf ein anderer. Nimmt man nämlich genau so viel Alkalilauge, wie eben zum Ausfällen des vorhandenen Silbers nötig ist, so wird die ursprünglich braun gefärbte Flüssigkeit tiefschwarz unter Bildung von elementarem Silber, jedoch ist die Abscheidung keine vollständige; sie ist vielmehr nur bei einem Überschusse von Natronlauge vollständig. Sind endlich die Natronlauge und der Formaldehyd im großen Überschusse vorhanden, so macht sich in kurzer Zeit beim Schütteln eine lebhaft Wasserstoffentwicklung bemerkbar. Diese Erscheinung hat schon Loew 1887 bei Zusatz von Kupferoxydul beobachtet: $H.COH + HONa = H.COONa + H_2$.

Oxydation des Formaldehyds mit Superoxyden; von H. Geisow¹. Die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd verlief quantitativ im Sinne der Gleichung: $CH_2O + H_2O_2 = CO_2 + H_2O + H_2$, das Formaldehyd wurde also unter Entwicklung von Wasserstoff zu Kohlendioxyd oxydiert. Übergießt man Baryumsuperoxyd mit einer Formalinlösung, so beginnt nach kurzer Zeit stürmische Wasserstoffentwicklung und als Reaktionsprodukt verbleibt Baryumkarbonat. Die Reaktion verläuft: $CH_2O + BaO_2 = BaCO_3 + H_2$.

Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf wässerige Formaldehydlösung und Paraform; von Litterscheid und Thimme². Verff. stellten fest, daß sich durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine Formaldehydlösung nur Dichlormethyläther, Dichlortrioxymethylen und Dichlortetraoxymethylen bilden, kein Chlormethyläther. In käuflicher, methylalkoholhaltiger Formaldehydlösung bildet sich dagegen in größter Menge Mono- und Dichlormethyläther neben Dichlortetraoxymethylen und Dichlortrioxymethylen. Läßt man auf Trioxymethylen (Paraform) Chlorwasserstoff bei 180° einwirken, so entsteht neben Dichlormethyläther das Dichlortrioxymethylen von der Formel $ClCH_2OCH_2OCH_2Cl$.

Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid; von L. Vanino und L. Seemann³. Verff. fanden, daß Formaldehyd stark reduzierend auf Salpetersäure einwirkt, sodaß zur raschen Entwicklung nitroser Dämpfe kein Körper geeigneter erscheint als Formaldehyd. Wie die Salpetersäure, so werden auch die Nitrate bei Gegenwart von Schwefelsäure zersetzt; festes Ammoniumnitrat, mit Paraform erhitzt, entwickelt neben ganz geringen Mengen von Stickstoffdioxyd reichlich Stickstoff im Sinne folgender Gleichung: $N_2O + HCOH = N_2 + HCOOH$. Hierbei ist hervorzuheben, daß Stickoxydul von Formaldehyd in der Kälte gar nicht verändert wird. Hexamethylen-tetramin wirkt auf Salpetersäure anfänglich gar nicht ein, aber nach einiger Zeit tritt Gelbfärbung ein, und nach längerem Kochen ist eine plötzliche und sehr stürmische Stickstoffdioxydentwicklung zu bemerken. Gießt man ungefähr 40 %ige Formaldehydlösung in heiße, konz. Schwefelsäure, so erfolgt schon bei 90° Abscheidung

1. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 515.
Heft 1 u. 2; d. Pharm. Ztg. 1904, 652.

2. Liebigs Annal. 1904, 834,
3. Pharm. Centralh. 1904, 783.

von Kohle, versetzt man dagegen Formaldehydlösung vorsichtig in der Kälte mit konz. Schwefelsäure, so tritt, was schon bekannt ist, Polymerisation des ersteren ein. Die Reaktion geht langsam vor sich, ungemein rasch läßt sich Paraform darstellen, wenn man Formaldehydlösung mit konz. Schwefelsäure im Verhältnis 5:1 unter starker Kühlung aufeinander einwirken läßt. Die Reaktion ist nach etwa einer halben Stunde nahezu beendet. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag ist von schleimiger Beschaffenheit und kann nur schwierig getrocknet werden. Schüttelt man jedoch denselben mit Wasser, so nimmt er eine pulverige Beschaffenheit an und kann leicht filtriert und getrocknet werden. Pyroschwefelsäure reagiert ebenfalls unter Bildung von Paraform. Läßt man Phosphor-pentoxyd auf eine ungefähr 40 %ige Formaldehydlösung einwirken, so tritt unter starker Erwärmung und Entweichen von Formaldehyd Kohlenabscheidung ein. Bringt man dagegen in eine Formalinlösung Phosphor-pentoxyd, so entsteht Paraform.

Zur Kritik der Formaldehyddesinfektion; von G. Werner¹.

Vergleichende Untersuchungen über die Desinfektionsfähigkeit des Formalins in verschiedenen Lösungen; von G. Ellrodt².

Die Löslichkeit des Paraformaldehyds in Wasser wird in der Literatur verschieden angegeben. L. Vanino und L. Seemann³ fanden, daß Paraform sich selbst beim Kochen nicht merklich in Wasser löst.

Über die Kondensation des Formaldehydes mit Aceton veröffentlichte E. A. Werner⁴ eine vorläufige Mitteilung. Wenn Aceton mit einer 40 %igen Formaldehydlösung gemischt wird, so findet eine Reaktion nicht eher statt, als bis eine kleine Menge Alkali (Ätzkali) hinzugegeben wird. Wenn die Substanzen in 10-%iger wässriger Lösung zusammen gemischt werden, so geht die Einwirkung viel langsamer als im erstgenannten Falle vor sich, die Flüssigkeit nimmt allmählich eine dunkelgelbe Farbe an, die grüne Fluoreszenz zeigt. Nach einer Stunde beginnt das Kondensationsprodukt sich als ein glänzendes orangefelbes Pulver abzuscheiden, und nach 24 Stunden ist die Einwirkung vollständig. Während der Umsetzung nimmt die Alkalinität der Flüssigkeit beträchtlich ab. Das Kondensationsprodukt bildet ausgewaschen und getrocknet ein orangefelbes, amorphes, atlasartiges Pulver mit eigentümlichem Geruch. Seine Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel C_4H_6O . Es entsteht stets dieselbe Verbindung, mag man das Aceton oder den Formaldehyd im Überschuß hinzugeben; sie verhält sich wie eine gesättigte Verbindung.

Über die Polymeren des Formaldehyds; von Marcel Descudé⁵. Wie Verf. kürzlich gefunden hat, reagieren die verschiedenen Trioxymethylene des Handels, die von ihm zum Unterschied von dem wahren Trioxymethylen von Pratesi Polyoxymethylene genannt

1. Arch. f. Hygiene 1904, 305.

2. Pharm. Ztg. 1904, 155.

3. Pharm. Centralh. 1904, 735.

4. Chem.-Ztg. 1904, 1173.

5. Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 29, 87.

werden, mit Acetylchlorid ungleichartig, und zwar ist eine Handelsmarke um so reaktionsfähiger, je leichter sie sich in siedendem Wasser löst. Aus neuerdings vom Verf. ausgeführten Untersuchungen über die Flüchtigkeit der verschiedenen Polyoxymethylene läßt sich in Verbindung mit den Ergebnissen der Elementaranalyse und der Löslichkeitsbestimmungen schließen, daß ein Polyoxymethylen um so wirksamer ist, je leichter es sich in siedendem Wasser löst, je leichter es sich verflüchtigt und je weiter sein Kohlenstoffgehalt von 40 % entfernt ist. Zur Erklärung dieses verschiedenen Verhaltens der Polyoxymethylene genügt es nicht, die Existenz von Hydraten $(CH_2O)_n \cdot H_2O$ anzunehmen, vielmehr scheint die Hypothese von Tollens und Mayer richtiger zu sein, nach der verschiedene Modifikationen des Formaldehyds existieren, deren Aggregatzustand je nach ihrer Darstellungsweise ein verschiedener ist und die umsomehr Wasser zurückhalten, je weniger die Kondensation vorgeschritten ist.

Neue Polymere des Formaldehyds, welche A. Seyewitz und Gibello¹ dargestellt haben, unterscheiden sich von den bisher bekannten vier Polymeren, dem Paraformaldehyd, dem Paraformaldehydhydrat $(CH_2O)_8 \cdot H_2O$, dem α -Trioxymethylen und dem gewöhnlichen Trioxymethylen (Methylenoxyd, Oxymethylen). Sie konnten auf folgende Weise erhalten werden: 1. Wenn man am Rückflußkühler Trioxymethylen (100 g) mit einer kleinen Menge Wasser (75 ccm) zum Sieden erhitzt, so setzen sich im Kühlrohre weiße Kristalle ab, die nach dem Trocknen bei 123° schmelzen. 2. Nachdem man das Produkt, welches im Kühlrohre kondensiert werden kann, gesammelt hat, erhält man, wenn man dieses umkehrt und destilliert, eine wässrige Flüssigkeit, die nach einiger Zeit weiße Flocken hinterläßt. Diese Flocken schmelzen nach dem Trocknen bei 96—97°. 3. Wenn man die wasserhaltigen Mutterlaugen, aus denen man die Flocken abgeschieden hat, mit Äther erschöpfend extrahiert, so erhält man durch Abdampfen des Äthers einen weißen, flockigen Rückstand, der in Wasser löslich, in Alkohol ziemlich löslich ist und gegen 69° schmilzt. Dies ist das einzige Polymere des Formaldehydes, welches neben dem α -Trioxymethylen Pratesis, dessen Schmelzpunkt bei 60—61° liegt, in Äther löslich ist. 4. Wenn nach Abscheidung der verschiedenen vorstehenden Polymeren der Destillationsrückstand etwa auf die Hälfte eingeeengt worden ist, so bleibt im Kolben eine klare Flüssigkeit zurück, welche beim Abkühlen zu einer weißen Masse erstarrt. Sie schmilzt nach dem Trocknen bei 92—93°. Was die Zusammensetzung der verschiedenen Polymeren anbetrifft, so ist es möglich, daß alle, das Trioxymethylen inbegriffen, eine Bruttoformel besitzen können, welche der von Lösekann für den Paraformaldehyd vorgeschlagenen entspricht, nämlich $(CH_2O)_nH_2O$.

Das Verhalten des Formaldehyds gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln behandelte Körber² in einer vorläufigen Mitteilung,

1. Chem.-Ztg. 1904, 551.

2. Pharm. Ztg. 1904, 608.

aus der hervorgeht, daß die von Seyewitz und Gibello (s. oben) beschriebenen sogen. neuen Polymeren des Formaldehyds keine eigentlichen Polymere sind, und daß es Verf. gelang, aus einer Lösung von Formaldehydgas in Chloroform ein Diformaldehyd der Formel $(\text{CH}_2\text{O})_2$ zu isolieren.

Verfahren zur Herstellung von Lösungen sonst unlöslicher oder schwerlöslicher Antiseptika. Die Antiseptika, wie Thymol, Salol, Menthol, werden in einer neutralen oder überfetteten Seifenlösung unter Zuleitung von Formaldehyd aufgelöst, z. B. werden in 860 g einer vollkommen neutralen Seifenlösung 325 g Thymol aufgelöst. In dieser Lösung vom spez. Gew. 1,011 wird unter starker Abkühlung Formaldehyd so lange eingeleitet, bis das spez. Gew. auf 1,025 gestiegen ist. Die Lösung enthält dann 25 % Thymol und 10 % Formaldehyd. Wird anstatt der neutralen eine überfettete Seifenlösung verwendet, so schützt das überschüssige Fett die Haut vor der zerstörenden Wirkung mancher Antiseptika. D. R.-P. 149 273 von Chemische Werke »Hansa« G. m. b. H. in Hemelingen bei Bremen.

Thial ist ein neues Formaldehydpräparat (oxymethylsulfosaures Formin), das in Form eines weißen, geruchlosen, in Wasser leicht löslichen Pulvers oder in Lösung in den Handel kommt. Es hat vor anderen Antiseptics den Vorteil, daß es geruchlos, nicht giftig und nicht ätzend ist, daß es jeden üblen Geruch beseitigt und die Wäsche nicht befleckt. Zur Wundbehandlung verwendet man $\frac{1}{2}$ —1 %ige Lösungen, zu Waschungen und Ausspülungen Lösungen von 2,5—5 : 1000, zur Beseitigung von übermäßigem Schweiß 1 bis 2 %ige und zur Desinfektion von Spuknäpfen u. s. w. etwa 2 %ige Lösungen. Dargestellt wird das Präparat von Gloß-Solothurn¹.

Die Zerstörung von Chloralhydrat durch Natriumhydroxyd und gewisse Salze. E. A. Werner² hat gezeigt, daß die durch Natriumhydrat zersetzte Menge von Chloralhydrat von der Wärme abhängig ist, da ein Molekül dieses Alkalis 1—4 Moleküle Hydrat unter Erzeugung von Chloroform, Natriumformiat und freier Ameisensäure zerlegen kann. Natriumacetat und ähnliche Salze sind ebenfalls fähig, das Hydrat unter Bildung von Ameisensäure zu zersetzen. Wasser und verdünnte Säuren verändern Chloralhydrat in dieser Weise nicht. Zwei verschiedene Theorien sind aufgestellt worden, um die Zersetzung zu erklären. Erstens ist angenommen, daß sich durch Addition des Alkalis oder Salzes ein Natriumderivat, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{ONa}) \cdot \text{OH}$ bilde, welches sofort in Chloroform und Natriumformiat umgesetzt werde. Die Zersetzung einer relativ großen Menge des Hydrats durch Natriumhydrat ist hierdurch leicht erklärt. Zweitens wäre es auch möglich, daß ein naszierendes Kohlenmonoxyd, $> \text{C} : \text{O}$, verschieden von $\text{C} : \text{O}$ entsteht, und diese hypothetische Substanz sich mit Wasser zu Ameisensäure verbindet.

1. Ztschr. d. allg. österr. A.-V. 1904, 86.

2. Chem. News Vol. 90, 1904, 258; d. Pharm. Ztg. 1904, 1085.

Unterscheidung von Chloralhydrat und Butylchloralhydrat; von E. Gabutti¹. Butylchloralhydrat wird nicht selten mit dem billigeren Chloralhydrat verfälscht. Letzteres kann man erkennen an seinem Schmelzpunkte, an der Bildung von Chloroform bei der Einwirkung von Alkali sowie durch folgende Reaktion: Eine Lösung von Pyrogallol in 66 %iger Schwefelsäure gibt bei gelindem und vorsichtigem Erwärmen mit Chloralhydrat eine Blaufärbung, mit Butylchloralhydrat eine Rotfärbung, mit einem Gemisch beider Verbindungen eine mehr oder weniger blauviolette Farbe. Auf Zusatz von Wasser geht die durch Chloralhydrat hervorgerufene blaue Farbe in einem gelblich braunen Farbenton über, während sich die durch Butylchloralhydrat erzeugte rote Färbung in ein — je nach der Wassermenge — mehr oder weniger intensives Violett umwandelt.

Polychloral und dessen Darstellung. Zu Chloral läßt man unter Kühlen und Rühren Pyridin zutropfen, bis die Masse beginnt fest zu werden; man rührt weiter, bis die Masse ganz fest geworden ist, zerkleinert letztere, schüttelt sie gründlich mit verdünnter Salzsäure aus, trennt die Flüssigkeit von dem Rückstande, wäscht letzteren und trocknet. Man erhält so ein Polychloral als einen wenig flüchtigen, hypnotisch und anästhetisch wirkenden festen Körper. Es ist nur langsam löslich in kaltem Wasser und in kaltem Alkohol, schneller in heißem Wasser und in heißem Alkohol unter Bildung von Chloralhydrat oder Chloralalkoholat. Das Polychloral läßt sich durch Wärme ohne Schmelzen verflüchtigen; durch Alkalien wird es in Chloroform und Ameisensäure gespalten. Amer. Pat. 768 744. S. Gärtner, Halle a. S.²

Halbbarkeit und Prüfung des Acetons; von A. Marshall³. Verf. fand, daß verschiedene Proben Aceton merkbare Mengen basischer Körper enthielten und nach einiger Zeit eine gelblich-braune Farbe annahmen. Verf. rektifizierte derartiges Aceton und zwar einmal direkt, ein zweites Mal über Ätznatron und schließlich eine weitere Probe nach Zusatz von Schwefelsäure. Frisch destilliert waren sämtliche Proben wenigstens 100 Minuten gegen Kaliumpermanganat beständig. Die mit Säure destillierten Acetone behielten nicht nur ihre sehr hohe ursprüngliche Reinheit, sondern sie wurden auch durch Kaliumpermanganat viel langsamer angegriffen, als die über Alkali destillierten. Dieses beruht zweifellos teilweise auf chemischen Einwirkungen, welche verhältnismäßig rasch in den frisch destillierten basischen Acetonen zwischen den alkalischen Körpern und anderen Substanzen unter Erzeugung von Permanganat reduzierenden Substanzen stattfinden. Aus den Untersuchungen geht hervor, daß nach Rektifikation des Acetons mit Schwefelsäure anstatt über Ätzkali, das erhaltene Präparat, wie die Permanganatprobe zeigt, von Anfang an bedeutend reiner ist und beim Aufbewahren auch nicht verdirbt. Die Ursache und Art der

1. Boll. Chim. Farm. 42, 777.

2. Chem.-Ztg. 1904, 894.

3. Journ. Soc. of Chem. Ind. 1904, 645/648; d. Pharm. Ztg. 1904, 638.

chemischen Umsetzungen sollen noch weiter erforscht werden. Es ist nicht leicht, die im käuflichen Aceton vorkommenden basischen Körper zu identifizieren, da die schlechtesten Proben davon nur etwa 0,01 % enthalten. Soweit die Untersuchungen der alkalischen Substanzen aus den ersten Fraktionen reichen, bestehen sie aus Monomethylamin mit 25 % Ammoniak. Es sind aber auch andere Amine und Basen von höherem Siedepunkt als Aceton vorhanden. Vom Verf. wurden die basischen Körper und starken Säuren bestimmt durch Verdünnen des Acetons mit dem gleichen Volumen kochendem destillierten Wasser, Zusatz von 2—4 Tropfen einer gesättigten wässrigen Paranitrophenollösung und Titration mit Normalsäure oder Alkalilösung. Schwache Säuren können entdeckt und bestimmt werden nach dem Verdünnen mit Wasser wie zuvor, 5—10 Minuten langem Kochen, Zusatz von Phenolphthalein und Titration mit Normalzinkalkali. Kohlensäure wird leicht bestimmt durch Zusatz von Wasser und Phenolphthalein und sofortige Titration ohne Kochen.

Darstellung von Chloralacetonchloroform. Der Verwendung des Acetonchloroforms als Hypnotikum und Lokalanästhetikum steht seine Unlöslichkeit in Wasser und in stark verdünntem Alkohol und sein brennender Geschmack im Wege. Es wurde nun gefunden, daß Chloralhydrat und Chloral sich mit Acetonchloroform in molekularer Menge kondensieren, und zwar zu einer Verbindung, welche zu 1 % in kaltem Wasser, aber äußerst leicht in stark verdünntem Alkohol löslich ist, die Eigenschaften seiner Komponenten besitzt, aber nicht brennend, sondern nur schwach kampferartig schmeckt. Zur Darstellung des Chloralacetonchloroforms,

dessen Zusammensetzung der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C} < \overset{\text{CCl}_3}{\text{O}} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CCl}_3$ entspricht, verfährt man in folgender Weise: 16,55 Gew.-T. Chloralhydrat werden mit 17,75 Gew.-T. flüssigem Acetonchloroform oder 18,65 Gew.-T. kristallisiertem Acetonchloroform verschmolzen und etwa $\frac{1}{3}$ Stunde auf einer Temperatur von 75—80° gehalten. Das erstarrte Reaktionsprodukt wird in der doppelten Gewichtsmenge Benzol (oder einer entsprechenden Menge Äther, Alkohol, Benzin oder dergl.) heiß gelöst. Beim Erkalten kristallisiert das Chloralacetonchloroform in feinen asbestartigen Nadeln aus. Durch ein zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol kann das Produkt chemisch rein mit konstantem Schmelzpunkt erhalten werden. Es schmilzt bei 65° und riecht und schmeckt schwach kampferartig; durch Schwefelsäure wird es schon in der Kälte in Chloral und Acetonchloroform gespalten. Es ist ein prompt wirkendes Hypnotikum mit lokalanästhetischen Eigenschaften; es erzeugt im Gegensatz zum Chloral keinen schmerzhaften Reiz und zeigt auch keine Blutgiftwirkung; die Atmung bleibt intakt. D.-R.-P. 151 188. F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel¹.

1. Apoth.-Ztg. 1904, 383.

e. Säuren der Formeln $C_nH_{2n}O_3$, $C_nH_{2n-2}O_2$,
 $C_nH_{2n-4}O_4$ etc.

Die *Milchsäure der freiwilligen Milchsäuerung* besteht aus einer Rechtsmilchsäure oder einer Mischung von Rechtsmilchsäure mit inaktiver Milchsäure. Da über letzteren Punkt bisher Differenzen herrschten, hat R. Thiele¹ diese Frage nachgeprüft. Bei Zimmertemperatur angesetzte Milch zeigte nach dem Gerinnen stets Rechtsmilchsäure, während im Brutschrank der Linksmilchsäurebacillus vorherrschte und der Rechtsmilchsäurebacillus sehr in den Hintergrund trat. Die Milchsäure von im Brutschrank geronnener Milch war optisch inaktiv. Sterilisierte gekochte Milch ergab stets Paramilchsäure.

Verfahren zur Herstellung von Alkali- oder Erdalkali-Antimonlaktaten. Man behandelt in einem Schüttelapparat mit Luftzuführung eine 12,5%ige Lösung von Gärungsmilchsäure, die zum Teil mit Natriumkarbonat gesättigt ist, bei einer Temperatur von 20° mit Antimonpulver, bis der Antimongehalt nicht mehr steigt. Dabei werden in 4–5 Stunden 5,7% Antimon aufgenommen. D. R.-P. 148 069 von R. Mayer, Reval.

Über Ferrolactat. Jorissen² hat die Beobachtung gemacht, daß das Ferrolactat je nach der Länge der Einwirkungsdauer von Licht gelb bis braun gefärbt wird. Bei Lichtabschluß tritt keine Änderung ein. Daher ist das Präparat vor Licht geschützt aufzubewahren.

Die Zersetzung von Oxalaten durch Wärme studierte A. Scott³ und fand dieselbe keineswegs so einfach, wie gewöhnlich angenommen wird. Gewöhnliches gefälltes Calciumoxalat wird beim Glühen grau, und diese Umwandlung, welche infolge der Abscheidung kleiner Mengen Kohlenstoff stattfindet, tritt sogar mit dem reinsten Calciumoxalat auf. Dieses Salz gibt sehr wenig, aber stets etwas Kohlendioxyd und Kohlenstoff, indem es sich praktisch gemäß der gewöhnlich angeführten Gleichung: $CaC_2O_4 = CaCO_3 + CO$ zersetzt. Natriumoxalat und Baryumoxalat zersetzten sich entsprechend den Gleichungen: $7Na_2C_2O_4 = 7Na_2CO_3 + 3CO + 2CO_2 + 2C$ bzw. $8BaC_2O_4 = 8BaCO_3 + 6CO + CO_2 + C$. Magnesiumoxalat gibt genau gleiche Volumina CO_2 und CO und keinen Kohlenstoff: $MgC_2O_4 = MgO + CO_2 + CO$; aber fast alle anderen untersuchten Oxalate lieferten Kohlendioxyd und Kohlenstoff.

Über die Spaltung der inaktiven Weinsäure durch den Aspergillus niger; von S. Condelli⁴. Die Spaltung der inaktiven Weinsäure durch den Aspergillus niger geht am besten bei 35° von statten, und nimmt diesseits und jenseits dieser Temperatur ab. Die Spaltung der Rechtsweinsäure wird durch niedrigere, jene der

1. Zeitschr. f. Hygien. u. Infektkrh. 1904, 394. 2. Journ. de pharm. de Liège 1903, Oktob. 3. Chem.-Ztg. 1904, 666. 4. Gazz. Chim. Ital. Bd. 34; d. Biochem. Centralbl. 1904.

Linksweinsäure durch höhere Temperatur begünstigt. Wahrscheinlich wird die Linksweinsäure nur dadurch der Spaltung zugänglich, daß sie durch die Tätigkeit des Pilzes in die rechtsdrehende Varietät umgewandelt wird, welche leicht angreifbar ist.

Zur Bestimmung der Weinsäure empfiehlt H. Ley¹ folgendes Verfahren: Man löst die zu bestimmende Menge Weinsäure in sehr wenig Wasser oder Weingeist, erhitzt und versetzt mit einer Zinkacetatlösung. Nach Zufügung von 100—150 ccm Weingeist und 5 ccm 50 %ige Essigsäure erhitzt man das Gemisch in einem bedeckten Becherglase im Wasserbade. Nach einigem Stehen und Abkühlenlassen wird der Niederschlag mit Hilfe der Saugpumpe auf einem quantitativen Filter gesammelt und mit Alkohol ausgewaschen. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag in einem Platintiegel geglüht, nach dem Erkalten zur Oxydierung von etwa reduziertem Metall Salpetersäure zugefügt, nochmals geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Soweit die Versuche des Verf.s reichen, läßt sich diese Methode auch zur Bestimmung der Weinsäure im Weine benutzen, nachdem der Weingerbstoff durch Ausschütteln mit Tierkohle entfernt worden ist.

Zur Prüfung von Tartarus stibiatus auf Weinstein; von N. Schoorl². Weinsteinlösung fällt aus $\frac{1}{10}$ N-Thiosulfatlösung in kurzer Zeit Schwefel aus, während Brechweinstein erst nach längerer Zeit eine Trübung gibt. Verf. schlug deshalb vor, in die Pharmakopöen folgende Prüfungsmethode aufzunehmen: Wird eine gesättigte Lösung von Brechweinstein mit dem gleichen Volumen $\frac{1}{10}$ N-Natriumthiosulfatlösung versetzt, so soll die Mischung mindestens 5 Minuten lang unverändert bleiben.

Der wirksame Bestandteil der Fehlingschen Lösung; von Stolle³. Die fragliche Substanz kristallisiert aus, wenn man die Salze, die zur Herstellung genannter Lösung dienen, jedoch unter Ersatz des Kupfersulfates durch Kupferoxydhydrat, in möglichst wenig heißem Wasser löst. Sie hat die Formel $C_6H_4O_{12}CuNa_4K_2 + 11H_2O$ eines Kupferoxyd-Kalium-Natrium-Ditartrates und die Konstitution $COONa.CHOK.CHOCOOONaCOONa.CHOK.CHOCOOONa$.

Cu

oder noch eher (entsprechend Wohls Annahme)

$COOK.CHONa.CHOCOOONaCOOK.CHONa.CHOCOOONa$

Cu

Zur Kenntnis der Zitronensäure; von Jul. Meyer⁴. Zitronensäure kristallisiert für gewöhnlich mit 1 Mol. H_2O . Beim raschen Erhitzen schmilzt sie gegen 100° , erwärmt man sie jedoch langsam, so wird sie bei ungefähr 130° wasserfrei und schmilzt dann glatt bei 153° . Die einmal entwässerte Zitronensäure kristallisiert aus ihren Lösungen wieder wasserfrei. Infolge davon nehmen verschiedene Autoren an, daß zwischen den Lösungen der wasser-

1. Pharm. Ztg. 1904, 149.
3. Centralbl. f. Zuckerind. 1904, 82.

2. Pharm. Weekbl. 1904, No. 88.
4. Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 8599.

haltigen und der wasserfreien Zitronensäure ein Unterschied bestände. Verf. hat nun die spezifischen Gewichte und die elektrischen Leitfähigkeiten von Lösungen gleichen Gehaltes beider Zitronensäuren bestimmt. In beiden Richtungen stimmten die Resultate bei den verschiedensten Konzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen völlig überein. Verf. nimmt an, daß beim Eindampfen einer beliebigen Zitronensäurelösung sich zuerst die labile Form abscheidet, welches bei höherer Temperatur die wasserhaltige Modifikation zu sein scheint. Durch Impfen mit einer Spur der wasserhaltigen Säure wird man demnach stets aus einer derartigen Lösung wiederum wasserhaltige Säure gewinnen. Die Frage, weshalb die wasserfreie Form meistens wieder wasserfrei auskristallisiert, erklärte Verf. durch die Schwierigkeit, beim Eindampfen dieser Lösung die Bildung jeder Spur genannter Form am Rande durch Überhitzung u. s. w. zu vermeiden, so daß also eine unbeabsichtigte Impfung vor sich geht. Dadurch wird dann aus der Lösung nur wasserfreie Säure auskristallisieren, die bei höherer Temperatur die stabilere Form zu sein scheint.

Nachweis von Zitronensäure durch Jodoformbildung; von T. C. N. Broeksmid¹. Verf. fand, daß sich aus einer wässrigen Zitronensäurelösung, die mit Kaliumpermanganat oxydiert wurde, nach Zusatz von Ammoniak und Jodtinktur, Jodoform abscheidet. Temperaturerhöhung beschleunigt die Reaktion, ohne, daß deren Empfindlichkeit darunter leidet, nur muß dabei berücksichtigt werden, daß das Aceton (Siedep. 56°) leicht flüchtig ist, und daß infolgedessen, zumal bei kleinen Mengen, die Reaktion infolge Überhitzung ausbleiben kann, wenn nicht gerade durch reichlichen Wasserzusatz die Verdampfung des Aceton vermieden wird. Ein Überschuß von Kaliumpermanganat ist belanglos; in diesem Falle setzt man bis zur Entfärbung 90 %ig. Alkohol zu, filtriert, macht ammoniakalisch und behandelt wie oben weiter. Wie durch besondere Versuche nachgewiesen wurde, steht der Alkohol zur Jodoformbildung in keiner Beziehung. Der Nachweis von Zitronensäure in Mischungen mit Weinsteinsäure macht keine Schwierigkeiten. Dagegen muß man bei der Untersuchung von Migränepulver (Migränin-Ersatz) folgendermaßen verfahren: Etwa 0,5 g werden in 3—5 ccm Wasser gelöst, dann Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion zugesetzt und hierauf Baryumchloridlösung (1 = 5) im Überschuß. Es fällt dann Baryumcitrat aus; etwa in überschüssigem Wasser gelöst gebliebenes wird durch Zusatz von 90 %ig. Alkohol niedergeschlagen. Der Niederschlag wird gesammelt, mit Weingeist ausgewaschen und durch Kochen in verdünnter Essigsäure gelöst; die noch warme Lösung wird mit Kaliumpermanganat wie oben weiter behandelt, bis zur Jodoformbildung. Auch bei der Untersuchung von Pflanzensäften empfiehlt sich die Behandlung mit Baryumchlorid. Durch besondere Versuche wurde nachgewiesen, daß sowohl Essigsäure, wie auch Essig-

1. Pharm. Weekbl. 1904, No. 19 u. 28.

säure und Spiritus, oder Essigsäure, Weinsteinsäure und Spiritus nach Oxydation mit Kaliumpermanganat u. s. w. kein Jodoform bildeten. Äpfelsäure gibt jedoch Jodoformreaktion. Beim Nachweis von Zitronensäure in Verbindungen verfährt man in der Weise, daß man etwas Substanz z. B. Citrophén, mit einigen Tropfen Natronlauge ($1 = 5$) kocht, wenig Wasser zugesetzt und filtriert. Das Filtrat wird mit verdünnter Essigsäure angesäuert und dann erst mit Ammoniakflüssigkeit alkalisch gemacht, Baryumchlorid im Überschuß zugesetzt und wie oben weiter behandelt. Von Citraten wurden noch untersucht: Ferrum citricum, Ferrum pyrophosphoricum cum ammonio citrico; Lithium citricum und Magnesium citricum. Diese Salze wurden aber gleich in verdünnter Essigsäure gelöst und wie oben weiter behandelt. Schwefelsäure und Phosphorsäure übten keinen hindernden Einfluß auf die Reaktion aus.

Der Nachweis von Weinsäure in Zitronensäure läßt sich mit großer Sicherheit durch eine Modifikation der Reaktion von Denigès¹ führen, wie sie O. v. Spindler² in Vorschlag gebracht hat. 0,5 g der fraglichen Säure werden in 10 ccm Wasser gelöst, 2 ccm Quecksilbersulfatlösung nach Denigès zugesetzt, aufgeköcht, 2 ccm Bichromatlösung 5:100 zugefügt und ohne weiteres Erhitzen ruhig stehen gelassen. Bei reiner Zitronensäure tritt alsbald ein hellgelber Niederschlag auf, und die Lösung bleibt tagelang hellgelb. Bei Gegenwart von Weinsäure nimmt die Flüssigkeit sehr bald einen schmutzig braunen Ton an, bei etwas größeren Mengen wird Kohlensäureentwicklung sichtbar, und nach dem Absetzen des Niederschlages ist die Flüssigkeit je nach der Menge der vorhandenen Weinsäure mehr oder weniger intensiv grün gefärbt.

Über die Bestimmung der Zitronensäure nach der Kalkmethode hat O. v. Spindler³ Versuche angestellt, deren Ergebnisse folgende sind: Die kristallinische Fällung des Tricalciumcitrates in kochender Lösung ist selbst in konzentrierten Lösungen und bei Gegenwart von Chlorammonium nicht quantitativ, wie man bisher allgemein angenommen hat. Die erhaltene Menge Niederschlag ist deshalb abhängig von dem Volumen der Lösung und die Kalkmethode zur Bestimmung der Zitronensäure ganz unzuverlässig und ungenau. Das Tricalciumcitrat verliert von seinen 4 Mol. Kristallwasser schon bei 100° C. langsam bis zu 3 Molekülen. Endlich erhält das durch Neutralisation von Zitronensäure mit Kalkhydrat erhaltene Salz stets etwas mehr Calcium als der Theorie entspricht.

Darstellung von Methylenzitronensäure. In der Patentschrift No. 129 255⁴ ist ein Verfahren zur Darstellung von Methylenzitronensäure beschrieben, welches darin besteht, daß man Zitronensäure auf Paraformaldehyd bei höheren Temperaturen einwirken läßt. Wie nunmehr durch Versuche festgestellt wurde, verläuft dieses Verfahren jedoch nicht quantitativ, vielmehr erhält man danach nur eine Ausbeute von höchstens 50 %. Es wurde nun ge-

1. Dies. Bericht 1898, 815.

2. Chem.-Ztg. 1904, 15.

3. Ebenda 1903, 1263.

4. Dies. Bericht 1902, 273.

funden, daß man das genannte therapeutisch sehr wertvolle Produkt in ganz wesentlich besserer Ausbeute dadurch erhalten kann, daß man auf die Zitronensäure den Chlormethylalkohol der Formel $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ in der Wärme einwirken läßt. Man erhält auf diese Weise in sehr glatter Reaktion eine Ausbeute von etwa 80 % der Theorie. D. R.-P. No. 150 949 von Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cie in Elberfeld.

Citraminoxyphen wurde von F. Zernik¹ einer Untersuchung auf seine Zusammensetzung unterzogen. Verf. fand, daß das Präparat identisch war mit Helmitol, anhydromethylenzitronensaurem Hexamethylentetramin.

f. Säureamide, Amidosäuren und Aminbasen.

Über eine Gruppe therapeutisch wirksamer Säureamide; von G. Fuchs².

Für *Neuronal*, *Diäthylbromacetamid*, welches als Hypnoticum in den Arzneischatz von der Chemischen Fabrik Kalle & Co. in Biebrich eingeführt ist, schlug F. Zernik³ folgende Fassung vor: »Weißes, kristallinisches Pulver von schwachem, kampferartigem Geruch und bitterem, kühlendem und zugleich scharfem Geschmack. Schmp. 66—67°. Neuronal löst sich in etwa 120 Teilen kaltem Wasser, in heißem Wasser nur unter Zersetzung; es ist leicht löslich in Alkohol, Äther und in fetten Ölen. Werden 0,2 g Neuronal mit 0,1 g gelbem Quecksilberoxyd und 5 ccm Wasser einige Minuten lang gekocht und die Flüssigkeit vom Ungelösten noch heiß abgegossen, so scheidet sich beim Erkalten ein weißer Niederschlag aus; auf Zusatz einiger Tropfen Jodkaliumlösung entsteht eine hellgelbe, voluminöse Fällung, die beim Stehen allmählich kristallinisch und scharlachrot wird. Kocht man 0,1 g Neuronal mit 1 ccm Natronlauge und 4 ccm Wasser, bis Lösung erfolgt ist, fügt alsdann ein Körnchen Ferrosulfat und einen Tropfen Eisenchloridlösung hinzu, erwärmt abermals und übersättigt die Flüssigkeit schließlich mit Salzsäure, so entsteht ein starker dunkelblauer Niederschlag. Die kalt gesättigte wässrige Lösung des Neuronal darf durch Silbernitratlösung höchstens opalisierend getrübt werden; beim Erhitzen der Lösung mit Silbernitrat entsteht eine gelblich weiße Fällung. Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren!« Verf. fand, daß Neuronal bereits in der Kälte mit Alkalilauge Blausäure abspaltet. Läßt man in der Wärme einen Überschuß von Alkalilauge auf Neuronal einwirken, so gehen $\frac{6}{7}$ des vorhandenen Stickstoffs in Cyanwasserstoff über. So wie Kali- und Natronlauge wirken auf Neuronal Kalkwasser und Barytwasser, dagegen erfolgt keine Blausäureabspaltung durch Ammoniak, Magnesiumoxyd und Alkalikarbonaten.

Über das Verhalten der Diaminopropionsäure im Tierkörper.

1. Apoth.-Ztg. 1904, 1014. 2. Vortrag geh. auf d. Naturforscher-Vers. 1904 in Breslau; Apoth.-Ztg. 1904, 761. 3. Apoth.-Ztg. 1904, 878.

Paul Mayer¹ hat Untersuchungen über das Verhalten der Diaminosäuren im Organismus begonnen und zunächst über das physiologische Verhalten des einfachsten Vertreters dieser Körperklasse, der α , β -Diaminopropionsäure, $\text{CH}_2(\text{NH}_2) - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$, berichtet. Bei Verabreichung von 26 g Chlorhydrat dieser Verbindung konnte in dem durch Phosphorwolframsäure fällbaren Teil des Harns keine unveränderte Säure nachgewiesen werden. Dagegen zeigt die Substanz ein dem Alanin ganz analoges Verhalten; wie dieses nach Neuberg und Langstein zum Teil in Milchsäure übergeht, so entsteht aus der Diaminopropionsäure durch zweimalige hydrolytische Desamidierung Glycerinsäure: $\text{CH}_2(\text{NH}_2) - \text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH}) - \text{CH}(\text{OH}) - \text{COOH}$. Die Ausbeute an dieser Verbindung ist nur klein, da die Hauptmengen aliphatischer Säuren im Tierkörper fast vollständig verbrennen.

Zur Frage der Asparaginbildung; von D. Prianischnikow².

Über die Löslichkeit des β -l-Asparagins und der β -l-Asparaginsäure; von H. W. Bresler³.

Unterscheidung von primären, sekundären und tertiären Aminen; von J. J. Sudborough und H. Hibbert⁴. Nach Untersuchungen von Meunier⁵ reagieren primäre und sekundäre Amine mit Magnesiummethyljodid in ätherischer Lösung im Sinne der folgenden Gleichungen: $\text{RNH}_2 + \text{CH}_3.\text{MgJ} = \text{RNH}.\text{MgJ} + \text{CH}_4$ bzw. $\text{RR}'\text{NH} + \text{CH}_3.\text{MgJ} = \text{RR}'\text{N}.\text{MgJ} + \text{CH}_4$. Verf. haben nun festgestellt, daß mit primären Aminen und einer Lösung von Magnesiummethyljodid in Amyläther die Reaktion in der Kälte quantitativ nach Meuniers Angaben verläuft, daß aber beim Erhitzen der Lösung ein zweites Molekül Methan frei wird, sehr wahrscheinlich nach folgender Gleichung: $\text{RNH}.\text{MgJ} + \text{CH}_3.\text{MgJ} = \text{RN}(\text{MgJ})_2 + \text{CH}_4$. Sobald man ein sekundäres Amin anwendet, entweicht nur 1 Molekül Methan auf 1 g Mol. der Verbindung, selbst beim Erhitzen. Tertiäre Amine entwickeln, selbst wenn man sie mit Grignards Reagens vermischt, kein Gas.

Über das natürliche Isomere des Leucins; von F. Ehrlich⁶. Verf. isolierte aus Rohleucin der Melasseschlempen den von ihm Isoleucin genannten Körper und zwar erhielt er durchschnittlich aus 20 g Rohleucin 6,5 g Isoleucin. Letzteres schmilzt bei 280°, löst sich in etwa 26 Teilen Wasser und gibt eine Benzoylverbindung vom Schmelzpunkt 116–117°. Das Kupfersalz ist in Wasser viel leichter löslich als das Kupfersalz des Leucins und löst sich leicht in Methylalkohol (1:55). Nachdem das Isoleucin einmal isoliert war, gelang es Verf., es auch in anderen Eiweißstoffen aufzufinden, so z. B. bei Hydrolyse des Ovalbumins mit verdünnter Schwefelsäure, aus dem Getreidekleber (Roborat) nach der Verdauung mit Pankreas, aus dem Rohleucin der Fäulnis von Rindfleisch u. s. w.

1. Ztschr. physiol. Chem. 42, 59.

1904, 35.

3. Ztschr. physiol. Chem. 1904, 611.

1904, 666.

5. Compt. rend. 1903, 758.

1904, 1809.

2. Ber. d. D. botan. Ges.

4. Chem.-Ztg.

6. Ber. d. D. chem. Ges.

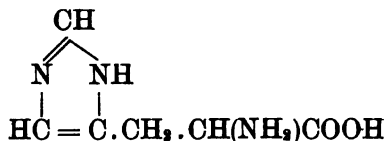
Das Isoleucin ist demnach ein in der Natur sehr verbreitetes Eiweißspaltungsprodukt, das stets mit dem Leucin zusammen bei der Hydrolyse der Proteide erhalten wird. Das weitere Studium, insbesondere auch die Konstitutionsermittlung, behält sich Verf. vor.

Einfluß der Seitenketter auf die physiologische Wirkung beim Cholin, Neurin und verwandten Verbindungen; von E. Schmidt¹.

Cholin. Cholin gehört zu den regelmäßigen Bestandteilen aller pflanzlichen und tierischen Gebilde. Nach H. Struve² lassen sich drei Gruppen des Cholinvorkommens unterscheiden, nämlich: Cholinverbindungen, leicht löslich in Äther: Lecithin; Cholinverbindungen, löslich in Wasser; Cholinverbindungen mit Proteiden. Diese drei Arten von Verbindungen treten meistens gleichzeitig auf, doch sind sie in gewissen Fällen auch einzeln anzutreffen. Bezüglich des Vorkommens der Cholinverbindungen ist festzuhalten, daß überall, wo die Zellennatur eines organischen Gebildes nachgewiesen werden kann, das Protoplasma Cholin enthält, und zwar meistens in allen drei Verbindungsformen; nur in einzelnen Fällen fehlt die zuerst erwähnte. So beständig das Cholin sich verschiedenen chemischen Reaktionen gegenüber zeigt, so leicht zersetzbar ist es durch jeden Entwicklungsprozeß von Mikroorganismen. — Bestimmte Krankheiten charakterisieren sich durch starke Zellenwucherungen und als Folge davon durch starke Ausscheidungen von Cholin, eine Erscheinung, die in diagnostischer Hinsicht von Bedeutung werden kann. Im normalen Zustande scheidet ein tierischer Organismus kein Cholin aus.

Zur Kenntnis der Spaltungsprodukte des Cystins; von K. A. H. Mörner³. Cystin aus Rinderhorn und Menschenhaaren wurde in salzsaures Cystein übergeführt. Die wässrige Lösung von diesem wurde im Autoklaven auf 140—145° erhitzt, worüber Näheres im Original. Als Zersetzungsprodukte wurden dabei erhalten: Ammoniak, Schwefelwasserstoff, α -Thiomilchsäure und Alanin. Die α -Thiomilchsäure war optisch inaktiv. Farbenreaktionen der α -Thiomilchsäure waren unzweideutig. Die Säure wurde zur näheren Untersuchung teils in der Form von deren Benzoylverbindung, teils als Disulfid dargestellt. Das Alanin wurde als Benzoylalanin isoliert und untersucht. Aus seinen Untersuchungen schließt der Verf., daß das untersuchte Cystin sowohl α -Amino- β -Thiomilchsäure wie β -Amino- α -Thiomilchsäure, vielleicht zu gleichen Mengen, enthielt.

Über die Konstitution von Histidin; von H. Pauly⁴. Verf. vermutet, daß dem Histidin die Formel:



1. Apoth.-Ztg. 1904, 752.

2. Lieb. Annal. Chem. 1904, 374.

3. Ztschr. f. physiol. Chem. 42, 349; d. Biochem. Centralbl. 1904, 104.

4. Ztschr. f. physiol. Chem. 42, 508.

zukommt, durch die es in konstitutionelle Beziehung zu dem ihm nahestehenden Arginin tritt.

Zur Kenntnis des Salmins. Bei der Spaltung von Protaminen sind außer Diaminosäuren bisher von Kossel und seinen Mitarbeitern die Monoaminosäuren Tyrosin, Aminovaleriansäure und Serin nachgewiesen, sowie die Skatolaminoessigsäure wahrscheinlich gemacht worden. Die Hydrolyse von 25 g Salminsulfat ergab A. Kossel¹ nach Abscheidung des Arginins einen kristallinisch erstarrenden Rückstand, der in einen löslichen und wenig löslichen Anteil zerlegt wurde. Letzterer bestand aus Aminovaleriansäure ($C_6H_{11}NO_2$) oder der um 2 Wasserstoff-Atome ärmeren Verbindung $C_6H_9NO_2$. Diese ist sicher in dem löslichen Teil zugegen und erwies sich durch die Verwandlung in das Phenylhydantoin aller Wahrscheinlichkeit nach als identisch mit α -Pyrrolidinkarbonsäure.

Das Fäulnisgift Sepsin ist von E. S. Faust² aus faulender Hefe in reinem Zustande, aber in sehr geringer Ausbeute, dargestellt worden. Die Zusammensetzung des Sulfates ist: $C_6H_{14}N_2O_2 \cdot H_2SO_4$. Die freie Base ist in Wasser löslich, reagiert stark alkalisch und wird, ebenso wie das Sulfat, beim Abdampfen bei Wasserbadtemperatur physiologisch unwirksam. Das Sulfat geht in das Salz des 1,5-Diaminopentans, des Kadaverins, über. Sepsin scheint eine ungesättigte Base zu sein, da die saure Lösung Permanganat in der Kälte sofort entfärbt. Die physiologische Wirkung entspricht vollständig der von faulenden giftigen Stoffen und ähnelt derjenigen von Arsenverbindungen.

g. Ester höherer Fettsäuren (Fette und Wachsorten).

(Siehe auch Abschnitt VI unter: Fette und Öle.)

Spaltung von Fettsäureestern in Fettsäuren und Alkohole. Man kann verschiedene Fette durch die in den Pflanzen vorhandenen Fermente spalten, indem man die zu zerlegenden Fette in emulgiertem Zustande der Einwirkung der Fermente bei einer Temperatur von 10—14° und bei Gegenwart von hinreichend verdünnten Säuren aussetzt. Dadurch werden die technisch wichtigen höheren Fettsäureester zerlegt, während dieselben beim Arbeiten in neutraler Lösung unverändert bleiben und nur die niederen Ester gespalten werden. D. R.-P. 145 413 von Vereinigte Chemische Werke, Akt.-Ges., Charlottenburg.

Kriterien für die Reinheit tierischer und pflanzlicher Fette im Rahmen des deutschen Arzneibuchs; von J. Prescher³.

Über neue Glyzeride; von J. B. Hannay⁴. Bei der Einwirkung von Bleikarbonat auf Glycerinester bei 170° C. entstehen nach Beobachtungen des Verf.s immer — gleichgültig, ob es sich um Glyzeride gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren handelt —

1. Ztschr. f. physiol. Chem. 1903, 811. 2. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 149.
3. Pharm. Centralh. 1904, 699, 717, 781, 800. 4. Pharm. Journ. 1904, 272.

Verbindungen von gleichem Bleigehalt (38—40 %). Da hierbei weder Wasser noch Glycerin abgespalten werden, so ist anzunehmen, daß sich das Bleiatom zwischen die Glycerin- und Fettsäurereste einschiebt, so daß z. B. eine Verbindung von folgender Zusammensetzung entsteht:



Analoge Körper wurden mit Stearinsäure-, Linoleinsäure-, Rizinolesäure-, Brassylsäure-, Hypogäasäure- und Arachinsäureglyceriden gewonnen.

Nachweis von Sauerstoff in oxydierten Fetten, insonderheit in Schweineschmalzproben; von L. Legler¹. Man erwärmt in einem Probierröhr etwa 10 ccm Wasser, gibt alsdann ein gleiches Volumen des geschmolzenen Fettes, einige Tropfen einer neutralen Bleiacetatlösung, sowie etwas Ammoniakflüssigkeit hinzu. Je nach der vorhandenen Menge aktiven Sauerstoff nimmt das Gemisch beim kräftigen Umschütteln eine schwach gelbliche bis tief orangebraune Färbung an, bleibt aber bei Abwesenheit von Sauerstoff vollkommen weiß.

Über die Zerlegung des Jodkaliums durch Fette; von A. Heffter². Bekanntlich färbt sich mit Schweinefett bereitete Jodkaliumsalbe in kürzerer oder längerer Zeit gelb bis braun, indem sich Jod abscheidet. Da mit dem Alterwerden des Schweinefettes die Jod abspaltende Wirkung zunimmt, so war zunächst an das »Ranzigwerden« des Fettes zu denken. Direkte Versuche mit freien Fettsäuren gaben kein positives Resultat. Dagegen wurde nachgewiesen, daß die Substanz, welche Jod abspaltet, mit Wasser aus dem Fett extrahiert werden kann. Sie erwies sich als Wasserstoff-superoxyd. Direkte Versuche zeigten, daß frisches Schweineschmalz schon am zweiten Tage Spuren von Superoxyden enthielt. Auch das Lanolin gehört zu den autoxydablen Stoffen.

Verfahren zur Darstellung nahezu geschmackloser organischer Jodpräparate. Man läßt eine Lösung von 40 Teilen Chlorjod in 100 Teilen Eisessig auf eine Lösung von 100 Teilen Sesamölfettsäuren einwirken, löst die erhaltene Chlorjodfettsäure in Methylalkohol, sättigt mit konzentrierter Natronlauge, wäscht mit Methylalkohol und trocknet. Das fast völlig geschmacklose, schwach gelbliche Pulver mit 25 % Jodgehalt eignet sich vorzüglich zur inneren Joddarreichung. D. R.-P. 150434. Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin.

Darstellung trockener, pulverförmiger Jod- und Bromöle. Man emulgirt die Öle mit kondensierter Milch oder deren Hauptbestandteilen, Kaseinsalzen und Milchzucker, und dampft diese Emulsion

1. Pharm. Centralh. 1904, 889.

2. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1904, 321.

im Vakuum zur Trockne ein. Beispielsweise wird das aus 1 l Magermilch ausgefällte Kasein auf einen Trockengehalt von etwa 30 % abgepreßt. Dem Preßkuchen setzt man die zur Erzielung einer sahnenartigen Konsistenz erforderliche Menge Alkali, z. B. 5 ccm einer 10 %igen Sodalösung hinzu, verrührt mit der entstandenen Masse 40 g Milchzucker und emulgiert die gewonnene Paste mit 80 g Bromfett. Die Masse wird sodann bei niedriger Temperatur im Vakuum eingetrocknet. Diese pulverförmigen Brom- und Jodöle lassen sich leichter einnehmen, als die sonstigen Jod- und Bromfette, da ihnen die ölige Beschaffenheit und der damit verbundene widerliche Geschmack abgeht. D. R.-P. 150763. Dr. H. Winternitz, Halle a. S.

Über menschliches Fett; von L. Derlin¹.

Gewinnung von Wollfett. Um Wollfett aus Wollwaschwässern zu gewinnen, setzt man zu dem Wasser ein Alkalimanganat oder -permanganat, bis die Farbe, welche dem Wasser bei jedem Zusatz erteilt wird, aus der Lösung verschwindet. Danach gibt man eine Säure hinzu, bis das Fett sich in eine verdünnte Lösung und eine Emulsion getrennt hat und an die Oberfläche des Wassers als ein dickes Magma aufsteigt. Nachher wird das Fett aus diesem Magma abgeschieden, indem man die überschüssige Feuchtigkeit entfernt und den Rückstand schließlich mit einem flüchtigen Lösungsmittel behandelt. Amer. Pat. 761265. Ch. E. Sweet, Providence, R. I.².

Über die Zusammensetzung der Wollfettöle machte J. Marcuss³ weitere Mitteilungen. Der unverseifbare Anteil des Olein wurde energisch mit Essigsäureanhydrid behandelt. Der dabei verbleibende unlösliche Anteil gibt die Liebermannsche und Hager-Salkowskische Farbreaktion, was für die Gegenwart höherer Alkohole oder ihrer Abkömmlinge spricht. Dieser Bestandteil besitzt dieselben Eigenschaften wie die Cholesterilene, da er außer jenen Farbreaktionen die Ebene des polarisierten Lichtes stark dreht (+ 18 bis + 28°) und als ungesättigte Verbindung wesentliche Mengen Jod zu binden vermag. Die Jodzahlen schwanken zwischen 59 und 79. Die Elementaranalyse ergab einen Sauerstoffgehalt von 4,28 %. Durch diese Eigenschaften sind demnach die Wollfettöle wesentlich von den Mineralölen verschieden. Zum Nachweis von Mineralöl in den Wollfettölen wird man also die Jodzahl und das Drehungsvermögen des unverseifbaren und in Essigsäureanhydrid unlöslichen Anteiles heranziehen, da Mineralöle selten eine Jodzahl über 14 und ein Drehungsvermögen über $\alpha_D = + 3,1^\circ$ besitzen. Findet man also bei frischem Material die Jodzahl wesentlich unter 60 und das Drehungsvermögen unter + 18°, so ist eine Beimischung von Mineralöl zu vermuten. Für den Nachweis einer Beimischung von Harzöl kommt dessen charakteristischer Geruch, die Erhöhung des spez. Gewichts (Harzöl 0,97—0,98, Olein-

1. Pharm. Ztg. 1904, 805.

2. Chem.-Ztg. 1904, 603.

3. Ebenda Rep. 288.

anteil 0,905—0,912), die Erhöhung der Alkohollöslichkeit und schließlich die Erhöhung der Brechungsexponenten der im gleichen Raumteil kalten 96 %igen Alkohols löslichen Anteile (Oleinanteile 1,5—1,53) in Betracht. Für die Untersuchungen wurden deutsche und französische Wollfettöle verwendet.

Eine neue Reaktion auf Cholesterin; von C. Neuberg und D. Rauchwenger¹. Cholesterin gibt in alkoholischer Lösung mit Rhamnose und konz. Schwefelsäure himbeerfarbenen Ring. Spektroskopischer Nachweis nach Verdünnung mit Alkohol. Beruht auf der Bildung von δ -Methylfuro, das auch als Reagens direkt benutzt werden kann. Phytosterin gibt die Reaktion nicht, dagegen Gallensäure und Glykocholsäure, Kampher, Fenchon, Borneol, Abietinsäure. Letztere ist ein Derivat des Methylisopropylphenanthrens. Vielleicht ist die Reaktion für die Aufklärung des Cholesterins interessant.

Über Cholesterin; von A. Windaus². Verf. fand, daß das Cholesterin kein Benzolderivat ist, sondern aus einem Komplex von fünf reduzierten Ringen besteht, von denen einer eine Doppelbindung, ein anderer eine sekundäre Hydroxylgruppe enthält. Einen Anhaltspunkt, welcher Art diese Ringsysteme sein mögen, bietet die Tatsache, daß die Harzsäuren der Koniferen fast alle »Cholesterinreaktion« liefern, also wohl dem Cholesterin nahe stehen. Für die Abiätinsäure ist von Verf.³ nachgewiesen worden, daß sie sich von einem reduzierten Methyl-isopropyl-phenanthren (Reten) ableitet und man kann es demgemäß für sehr wahrscheinlich halten, daß dem Cholesterin ein mit dem reduzierten Reten verwandter Kohlenwasserstoff mit fünf Ringgebilden zu Grunde liegt. Das wichtigste Resultat der Untersuchungen von A. Windaus und seinen Schülern dürfte darin liegen, daß sie das Cholesterin als kompliziertes Terpen charakterisiert haben. Es kommen also auch Vertreter dieser Körperklasse, die bisher nur im Pflanzenreich beobachtet waren, im tierischen Organismus vor. Das Cholesterin und die wahrscheinlich nahe verwandte Cholsäure bilden eine ganz eigenartige und selbständige Klasse von Verbindungen im Tierkörper, die mit den Fetten, Kohlehydraten und Eiweißkörpern chemisch nichts zu tun haben.

Zur Kenntnis des Cholesterins; von O. Diels und E. Abderhalden⁴. Verff.⁵ fanden, daß das Cholesterin durch alkalische Bromlösung zu einer sehr charakteristischen Säure oxydiert wird, für die sie die Formel $C_{27}H_{44}O_4$ annahmen. Weitere Versuche haben nun ergeben, daß der Säure die Formel $C_{27}H_{44}O_4$ zukommt und daß dieselbe zweibasisch ist. Der früher beschriebene Monoäthylester der Säure verhält sich wie eine einbasische Säure. Der neutrale Ester läßt sich leicht durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodmethyl erhalten.

1. d. Biochem. Centralbl. 1904. 8699.
3. Ebenda 1903, 4200.

2. Ber. d. D. chem. Ges. 1904,
4. Ebenda 1904, 3092.

Über Lecithin und seine Anwendungsform; von E. Laves¹.

Beiträge zur Kenntnis der aus Pflanzen darstellbaren Lecithine; von E. Schulze und E. Winterstein². Die Verff. stellten Lecithinpräparate aus Lupinen- und Wickensamen dar. Wie schon von E. Schulze u. a. beobachtet wurde, löste sich bei Behandlung der gepulverten Samen mit Äther nur ein Teil des vorhandenen Lecithins auf; aus der Lösung konnte durch Fällung mit Chlorcadmium Lecithin dargestellt werden. Aus dem in Äther unlöslichen Anteil der Samen stellten die Verff. nach dem von E. Schulze und A. Likiernik angegebenen Verfahren Lecithin dar und zerlegten das Rohprodukt in drei Teile, nämlich: a) einen in warmem Weingeist sehr schwer löslichen Teil, b) einen aus dem Filtrat von a durch Chlorcadmium fällbaren Teil, c) einen aus dem Filtrat von der Chlorcadmiumfällung noch gewinnbaren Teil. Mit dem unter a genannten Produkt, welches in Äther und in Chloroform leicht löslich war, stellten die Verff. Versuche an, aus denen sich ergab, daß dieses Produkt nicht von konstanter Zusammensetzung zu erhalten war und vielleicht eine Verbindung von Lecithin mit einer anderen Substanz ist.

Als *Konstitutionsformel für Lecithin* nehmen Willstätter und Lüdecke³ die folgende von den zwei bisher zur Diskussion stehenden Formeln an:

CH₃O-phosphorsaures Cholin

|
CHO - Fettsäure

|
CH₃O - Fettsäure.

Die Verf. fanden nämlich, daß die durch Hydrolyse des Lecithins gewonnene Glycerinphosphorsäure selbst optisch aktiv ist, was nur bei der Gruppierung CH₂.OH — CH.OH — CH₂.O.PO₃H₂ möglich ist. Gleichzeitig wurde festgestellt, daß die synthetisch dargestellte Glycerinphosphorsäure bezüglich ihrer Löslichkeit und der Zusammensetzung ihrer Salze von der natürlichen Verbindung verschieden ist.

Lösungen von Lecithin in Öl. Angewendet werden 5- oder 10 %ige Lösungen von Lecithin in Oliven-, Mandel- oder Vaselineöl. Am besten löst man das Lecithin in Chloroform und fügt diese Lösung dem Öle hinzu, worauf das Chloroform im Wasserbade verjagt wird. Besonders empfehlenswert ist nach Astruc und Courtial⁴ die Verwendung von Vaselineöl, weil sich solche Lösungen beim Abkühlen nicht trüben, wie dies stärkere wie 5 %ige Lösungen von Lecithin in fetten Ölen tun. Die Öle müssen vorher mit Alkohol gewaschen und sterilisiert werden.

Lecithin-Agfa wurde von Aufrecht⁵ einer Untersuchung unterzogen. Dasselbe stellte eine homogene, hellgelbliche, wachs-

1. Pharm. Ztg. 1904, 873.

2. Ztschr. f. physiol. Chem. 40, 101.

3. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 3753.

4. Journ. de Pharm. d'Anvers

1903, 373.

5. Pharm. Ztg. 1904, 335.

weiche Masse dar, ohne Geruch und Geschmack, löslich in Äther, Chloroform, Benzol und heißem Alkohol. Beim Verbrennen hinterblieb eine poröse, alkalisch reagierende Asche. In der im Vakuum getrockneten Masse fand Verf. 71,35 % Kohlenstoff, 8,66 % Wasserstoff, 3,77 % Stickstoff, 3,75 % Phosphor und Spuren von Schwefel. Der Aschengehalt betrug 3,53 %. Cholin und Fettsäuren konnte Verf. nachweisen.

Darstellung von Bromlecithin. Beobachtungen haben ergeben, daß Lecithin sich bis zu 50 % vom Gewicht leicht mit Brom verbindet. Beispielsweise werden 10 Gew.-T. Lecithin in 50 Gew.-T. Chloroform gelöst und Brom bis zur Sättigung zugegeben. Das Reaktionsprodukt läßt man kurze Zeit stehen und bringt es sodann im Vakuum zur Trockne. Man erhält so das Bromlecithin in Form von fast farblosen wachsartigen Massen. Der Bromgehalt des aus Eigelblecithin gewonnenen Bromlecithins wurde zu etwa 30 % gefunden. Das Bromlecithin soll in der Medizin Verwendung finden. Das Bromlecithin verhält sich wesentlich verschieden vom Lecithin in Bezug auf seine Spaltbarkeit durch Dünndarmsaft. Während letzteres außerordentlich schnell in seine Komponenten gespalten wird, wird Bromlecithin durch Dünndarmsaft nicht gespalten, sobald der Bromgehalt etwa 10 % beträgt. Es bietet daher das Bromlecithin ein Mittel dar, um größere Mengen Lecithin bei innerlicher Einführung zur Resorption zu bringen. Andererseits wird es in der für eine intensive Nervenwirkung günstigsten Form resorbiert. D. R.-P. 156110. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin¹.

Über Verbindungen des Jods mit Lecithin. Es sind Jodlecithinverbindungen, welche das Jod in den im Lecithinmolekül enthaltenen Fettsäureradikalen substituiert, nicht am Cholinrest addiert enthalten, in folgender Weise dargestellt worden: 5 kg Lecithin werden in 3 l Spiritus unter Erwärmen auf 40–50° gelöst und nach dem Abkühlen mit einer Lösung von 0,6 kg Jodmonochlorid in 5 l Spiritus versetzt. Nach einigen Stunden ist die Reaktion beendet. Der Spiritus wird abgegossen, der Rückstand wird einige Mal mit Spiritus oder Aceton oder einem Gemisch beider bei 40–50° durchgearbeitet, nach dem Abkühlen wird das Produkt vom Alkohol oder Aceton getrennt und im Vakuum bei 30–40° getrocknet. — Das Jodlecithin bildet eine rotbraune, geruchlose oder schwach nach Lecithin riechende, wachsweiche Masse. — In analoger Weise werden höher jodierte Lecithine gewonnen. — An Stelle des Jodmonochlorids kann auch die Hüblsche Jodlösung oder Jodkalium, Natriumnitrit und Salzsäure oder Jodkalium und Chlorate verwendet werden. Das Verfahren ist zum Patent angemeldet. Die Jodlecithine lösen sich leicht in Äther und warmem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol und Aceton, in Wasser quellen sie schleimig auf. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure entwickeln sie Joddämpfe. Durch Alkalien werden sie in Cholin, Glycerin-

1. Apoth.-Ztg. 1904, 919.

phosphorsäure und jodierte Fettsäuren gespalten. — Sie sollen in allen Fällen, wo eine Jodbehandlung indiziert ist, namentlich bei skrophulösen undluetischen Erkrankungen therapeutisch verwendet werden. Zur Einführung soll ein Jodlecithin mit 20 % Jod gelangen¹.

h. Cyanverbindungen.

Darstellung reiner, von Salzsäure freier Cyanwasserstoffsäure aus Cyaniden. Die Cyanide werden mit Lösungen von Magnesium-, Blei-, Zink-, Aluminium- oder Magnesiasalzen ohne Zusatz von Salzsäure erhitzt, wobei sich Cyanwasserstoff unter Ausscheidung der unlöslichen Hydrate entwickelt. Der Prozeß verläuft quantitativ nach der Gleichung: $2\text{KCN} + \text{R}^+\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KCl} + \text{R}^+(\text{OH})_2 + 2\text{HCN}$. D. R.-P. 146847 von W. Feld in Hönningen a. Rh.

Gewinnung von Cyanwasserstoff aus Eiscyancyanverbindungen. Eiscyancyanverbindungen enthaltende Massen, wie Gasreinigungsmasse, Berliner Blau, Ferro-Ferri-Cyanide, werden mit einer Lösung von Quecksilberchlorid bei Kochtemperatur behandelt: $2\text{K}_4\text{FeCy}_6 + 8\text{HgCl}_2 = 6\text{HgCy}_2 + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 8\text{KCl}$, $2\text{K}_3\text{FeCy}_6 + 6\text{HgCl}_2 = 6\text{HgCy}_2 + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 6\text{KCl}$, $2\text{Fe}_7\text{Cy}_{18} + 24\text{HgCl}_2 = 18\text{HgCy}_2 + 7\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 3\text{Hg}_2\text{Cl}_2$. Das gebildete Quecksilbercyanid wird dann mittels einer geeigneten Säure zersetzt und der Cyanwasserstoff abdestilliert. Am zweckmäßigsten verarbeitet man Eiscyancyanverbindungen mit Erdalkalien, die beim Zersetzen des Quecksilbercyanids mit der verwendeten Säure unlösliche Verbindungen eingehen, um ein Anreichern der Lösungen möglichst hintanzuhalten. D. R.-P. 141024 u. 147570 von W. Feld, Hönningen a. Rh.

Verfahren zur direkten Darstellung von Cyanalkalien aus Alkalimetall, Ammoniak und Kohle. Durch Überleiten von trockenem Ammoniakgas über erhitzte Alkalimetalle erhält man Alkaliamid. Dieses wird im Entstehungszustande durch Kohle bei einer zwischen 350 und 600° liegenden Temperatur nach der Formel: $2\text{NaNH}_2 + \text{C} = \text{Na}_2\text{N}_2\text{C} + \text{H}_2$ in Alkalicyanamid übergeführt, welcher dann bei weiterer Steigerung der Temperatur durch Kohleaddition in das betreffende Cyanid übergeht. D. R.-P. 148046 von Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rössler, Frankfurt a. M.

Verfahren zur Darstellung von Alkalicyanamid. Man läßt bei einer Temperatur von 350—400° — jedenfalls unterhalb der Bildungstemperatur des betreffenden Cyanalkali — Kohle auf Alkaliamid einwirken: $2\text{NaNH}_2 + \text{C} = \text{Na}_2\text{N}_2\text{C} + \text{H}_2$, wobei die Kohle auch durch flüssige oder gasförmige kohlenstoffhaltige Körper ersetzt werden kann. D. R.-P. 148045 von Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rössler, Frankfurt a. M.

1. J. D. Riedel, Berlin, Bericht 1904.

Künstliches stickstoffhaltiges Düngemittel. D. R.-P. 152 260. Cyanid-Gesellschaft in Berlin. Durch Einwirkung von Luftstickstoff auf Carbide der Alkalien und Erdalkalien entstehen in der Hitze Cyanamidsalze, die im Ackerboden leicht Stickstoff in der Form von Ammoniak abspalten und dadurch einen bedeutenden Wert als Düngemittel besitzen.

Zum Nachweise von Cyaniden verfährt S. R. Benedict¹ in der Weise, daß man die zu prüfende Lösung mit Natriumhydroxyd alkalisch macht und dann 0,5—1 ccm $\frac{1}{25}$ Normal-Mercuronitratlösung langsam an der Wand des Reagensglases hinablaufen läßt, sodaß sie oben aufgeschichtet wird. Es bildet sich ein Ring von schwarzem Quecksilberoxydul, der sich beim Umschütteln bei Gegenwart von Cyanid zum Teil auflösen wird, während der übrige hellgrau wird. Die Reaktion ist in Gegenwart von Sulfocyanaten und Ferrocyaniden verläßlich und äußerst empfindlich.

Maßanalytische Bestimmung von Cyanwasserstoff; von John Mc Dowall². Versetzt man eine Cyankaliumlösung allmählich mit einer blauen ammoniakalischen Kupfersulfatlösung, so wird die Kupferlösung zunächst entfärbt und erst auf weiteren Zusatz erscheint die blaue Farbe wieder. Diese Beobachtung benutzt der Verf. zur maßanalytischen Cyanwasserstoffbestimmung. Man löst 25,0 g Kupfersulfat in 500 ccm Wasser, fügt soviel Ammoniakflüssigkeit hinzu, daß man eine klare blaue Lösung erhält, und füllt mit Wasser zu 1 l auf. Diese Lösung stellt man gegen eine Cyankaliumlösung ein, welche in 100 ccm genau 0,5 g reines Cyankalium und 5 ccm Ammoniakflüssigkeit enthält, indem man zu derselben unter fortwährendem Umrühren allmählich so viel von der Kupferlösung zuzießen läßt, bis ein Tropfen der letzteren die zuerst verschwundene Blaufärbung eben wieder zum Vorschein bringt. Das Gefäß, in welchem man die Titration vornimmt, stellt man zweckmäßig auf einen weißen Untergrund. Die Berechnung des Titors der Kupferlösung ergibt sich hieraus mit Leichtigkeit.

Trennung und Bestimmung von Silbercyanid und Silberchlorid; von R. H. A. Plimmer³. Frisch präzipitiertes Silbercyanid, obgleich unlöslich in kalter verdünnter Salpetersäure, löst sich leicht in der kochenden Säure unter Entwicklung der theoretischen Menge Cyanwasserstoff, so daß durch Einleiten in Silbernitratlösung das Gas ebenso viel Silbercyanid erzeugt, wie nach Gewicht in der ursprünglich angewandten Probe vorhanden war. Auf diese Weise läßt sich Silbercyanid quantitativ von Silberchlorid trennen. Wenn das Cyanid bei 100° getrocknet war, bieten die harten Klumpen dem Lösungsmittel einen größeren Widerstand, die Säure wird auch bei verlängertem Kochen konzentrierter und oxydiert kleine Mengen des Cyanwasserstoffs.

Über Hydrargyrum oxycyanatum; von E. Holdermann⁴.

1. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 386.

2. Chem. News 1904, 229.

3. Proc. Chem. Soc. Vol. 19, No. 278, 1908, 285; d. Pharm. Ztg. 1904, 230.

4. Arch. d. Pharm. 1904, 32.

Verf. fand, daß dem Hydrargyrum oxycyanatum die Formel $\text{HgO} \cdot 3\text{Hg}(\text{CN})_2$ zukommt. Da es unter keinen Versuchsbedingungen ihm gelang, einer gegebenen Menge von Mercuricyanid mehr Mercurioxyd auf nassem Wege einzuverleiben, als dieser Formel entspricht, sieht er sich genötigt, die Existenz der in der Literatur angegebenen Oxycyanide von den Formeln $\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$ sowie gar $3\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$ anzuzweifeln. Zur Darstellung von 100 g eines solchen Quecksilberoxycyanids mit 77,77 % Cyanid und 22,23 % Oxyd gab Verf. folgende Vorschrift: Man löst 28,0 g (genau 27,8) Merkurichlorid (entsprechend 22,23 g Mercurioxyd) in etwa 600 ccm heißem, destilliertem Wasser, gießt diese Lösung in einem dünnen Strahl in eine warme Mischung von 70 g 15 %iger Natronlauge und 200 ccm destilliertem Wasser und wäscht den entstandenen gelbroten Niederschlag durch Dekantieren so rasch als möglich bis zur gänzlichen Chlorfreiheit des Waschwassers aus. Alsdann rührt man denselben mit etwa 300–400 ccm destilliertem Wasser an, erwärmt auf dem Wasserbade oder auf Drahtnetz über der freien Gasflamme und fügt eine Lösung von 77,8 g Mercuricyanid in der nötigen Menge (etwa 250 g) heißem Wasser hinzu und erwärmt bis zur Lösung, oder bis nur noch eine kaum sichtbare Spur von Mercurioxyd übrig geblieben ist. Die Lösung läßt man absetzen, filtriert und verdunstet auf dem Wasserbade bis zur reichlichen Kristallausscheidung, worauf man im Trockenschrank oder nötigenfalls über Schwefelsäure vollends austrocknet.

Über die Desinfektion chirurgischer Instrumente mit Quecksilbercyanid oder Quecksilberoxycyanid; von A. Richaud¹.

Über Senföl-Bestimmungen. Zur Bestimmung von Senföl sind nach Vuillemin² für die pharmazeutische Praxis nur die Methoden von Gadamer (die des D. A.-B. IV) und die von K. Dietrich verwendbar. Vuillemin hat sich bei seinen Senföl-Untersuchungen der Dieterichschen Methode jedoch mit einigen Abänderungen in folgender Form bedient: 5,0 g Senfsamen werden feinst zerrieben in einen 200 ccm fassenden Rundkolben gebracht, mit 100 ccm lauen Wassers (25–30°) versetzt und unter häufigem Umschütteln gut verschlossen eine Stunde stehen gelassen. Dann setzt man 20 ccm Alkohol hinzu, verbindet mit einem Liebig'schen Kühler, legt einen 200 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben mit 30 ccm Ammoniakflüssigkeit und 10 ccm Alkohol vor und destilliert, indem man das Kühlrohr in die Flüssigkeit eintauchen läßt, ungefähr die Hälfte über. Den als Vorlage dienenden Erlenmeyer-Kolben hat man mit einem zweiten Kolben mit Ammoniakflüssigkeit und Alkohol verbunden, so daß jegliche Verluste ausgeschlossen sind. Den Kühler spült man mit etwas Wasser nach und versetzt das Destillat mit 3–4 ccm Silbernitratlösung (1 = 10), erwärmt es auf dem Wasserbade, bis sich das zusammengeballte Schwefelsilber gut abgesetzt hat und die Flüssigkeit vollständig wasserklar ge-

1. Journ. de Pharm. et de Chim. 1904, II, 97.

2. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1904, 141.

worden ist. Der Niederschlag wird durch Filtrieren der heißen Flüssigkeit auf einem chemisch reinen Filter von 5—8 cm Durchmesser gesammelt, Kolben und Niederschlag nacheinander mit wenig heißem Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und bei 80° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das so erhaltene Schwefelsilber gibt, mit 8,602 multipliziert, den Prozentgehalt an Senföl in den untersuchten Samen. Für die *Bestimmung des Senföls im Senfpapier* schlug Verf. vor, das mit Wasser versetzte Senfpapier oder abgekratzte Senfmehl nicht 10 Minuten vor der Destillation stehen zu lassen, sondern wenigstens eine halbe Stunde. Zur Verhinderung des starken Schäumens beim Destillieren, das stets eintritt, wenn den Samen von *Brassica nigra* zur Erhöhung des Senfölgehaltes solche von *Sinapis alba* beigemischt sind, hat man dem Destillationsgemisch etwas Alkohol zuzusetzen. Die erhaltene Menge Schwefelsilber, mit 0,4301 multipliziert, ergibt die Menge des in der angewendeten Menge Senfpapier (zweckmäßig 100 qcm) vorhandenen Senföles. Verf. empfiehlt den Faktor 0,4301, da der Gehalt des Öles an Schwefelkohlenstoff, Cyanallyl und Isosulfocyanallyl ein schwankender ist. Die verschiedenen Marken von Senfpapier ergaben folgende Senfölgelhalte in 100 qcm: Rigollot 0,040—0,043 g; Helfenberg 0,031—0,036 g; Sinapisme 0,018 bis 0,019 g; Rueff 0,010—0,012 g.

Zur quantitativen Bestimmung des ätherischen Senföls; von Richard Firbas¹. Verf. untersuchte 6 Senfölmuster nach der Vorschrift des D. A.-B. IV und fand in allen Proben einen zu niedrigen Senfölgelhalt. Bei der infolgedessen vorgenommenen Prüfung der bekanntlich von Gadamer stammenden Untersuchungsvorschrift wurde festgestellt, daß die Zerlegung der Thiosinaminsilberverbindung innerhalb 24 Stunden in der Kälte nicht vollständig beendet ist. Durch Erwärmen erhöhen sich die Zahlenwerte, ihre Zunahme ist proportional der Dauer der Erwärmung. Bei Erwärmung in Druckfläschchen bis ungefähr 100° erhält man in relativ kürzerer Zeit die höchsten Zahlen, wobei eine Zersetzung durch Färbung der Flüssigkeit nicht beobachtet wurde. Jedoch muß die Frage offen bleiben, ob die Erhöhung der Zahlenwerte nicht zum Teil auf die erst bei höherer Temperatur und längerer Einwirkung der Wärme zersetzbaren Bestandteile des Senföles zurückzuführen ist, so auch auf den Gehalt an Schwefelkohlenstoff, der bei jeder auf Thiosinaminbildung beruhenden Senfölbestimmung mitbestimmt wird.

i. Harnsäurederivate.

Darstellung von (7',8) - Dichlorcoffein. Das Hauptpatent No. 151190 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von (3',8)-Dichlorcoffein, welches darin besteht, daß man Chlor auf (8)-Chlorcoffein bei einer Temperatur von mehr als 150° und in Abwesenheit eines

1. Pharm. Post 1904, 88.

Lösungsmittels einwirken läßt. Es wurde nun gefunden, daß bei derselben Reaktion, sofern sie unterhalb 150° erfolgt, das (7',8)-Dichlorcoffein entsteht. Am geeignetsten ist eine Temperatur von $100-110^{\circ}$, aber auch noch bei 150° entstehen erhebliche Mengen von (7',8)-Dichlorcoffein. Beispielsweise wird trockenes (8)-Chlorcoffein in einem geeigneten Apparat in dünner Schicht ausgebreitet und bei einer Temperatur von $100-105^{\circ}$ ein Chlorstrom von mäßiger Geschwindigkeit darüber geleitet. Die Masse verflüssigt sich allmählich, und nach ungefähr 7 Stunden ist eine klare Schmelze entstanden. Diese besteht zum größten Teil aus (7',8)-Dichlorcoffein, dessen Eigenschaften im D. R. P. 145880¹ beschrieben sind. Man braucht bei der beschriebenen Reaktion nicht vom fertigen Chlorcoffein auszugehen; auch wenn man längere Zeit einen Chlorstrom über trockenes Ccffein bei $100-110^{\circ}$ streichen läßt, erhält man schließlich (7',8)-Dichlorcoffein D. R. P. 153122, Zus. z. Pat. 151190. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim.

Darstellung von 8-Aminotheophyllin und dessen Alkyl- oder Aryl-derivaten. Zur Darstellung von 8-Aminotheophyllin und dessen Alkyl- oder Arylderivaten läßt man Ammoniak oder Amine auf 8-Chlortheophyllin einwirken. Die Produkte sind dem chemischen Charakter nach sowohl Säuren wie Basen und können infolge ihrer Doppelnatur im Organismus leichter zur Wirkung gelangen. Tatsächlich hat auch die physiologische Prüfung deren starke Wirkung ergeben. Bei der Ausführung des Verfahrens kann man bei Anwendung von Ammoniak, primären und sekundären Aminen der fetten und aromatischen Reihe zu den 8-Aminotheophyllinen von der allgemeinen Formel $C_7H_7O_2N_4 \cdot NR_1R_2$ gelangen, wobei R_1 und R_2 sowohl Wasserstoff, als auch ein Alkyl- oder Arylradikal bedeuten können. Die Produkte krystallisieren im allgemeinen gut. Zur Herstellung von Aminotheophyllin $C_7H_7N_4O_2 \cdot NH_2$ wird beispielsweise 1 Teil Chlorthetheophyllin mit 10 Teilen alkoholischem Ammoniak in geschlossenem Gefäße mehrere Stunden auf $150-155^{\circ}$ erhitzt. Nach dem Erkalten ist das Aminotheophyllin nahezu rein als feinkristallinischer, farbloser Niederschlag ausgeschieden. Zur Trennung von noch etwa unverändertem Chlorkörper wird der filtrierte Niederschlag mit heißer Salzsäure ausgelaugt. Das Filtrat scheidet beim Erkalten das salzsaure Aminotheophyllin in Nadeln aus. Durch Übergießen mit Wasser wird das Salz sofort in Salzsäure und reines Aminotheophyllin zerlegt. Beim raschen Erhitzen bräunt sich das Aminotheophyllin bei über 310° und schmilzt beim weiteren Erhitzen allmählich zu einer dunklen Flüssigkeit. D. R.-P. 156900. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim.

Darstellung von 8-Aminoderivaten des Paraxanthins. Es hat sich ergeben, daß das Verfahren des Hauptpatentes No. 156900 (vorstehend) sich auch auf das 8-Chlorparaxanthin anwenden läßt, und daß die hierbei entstehenden 8-Aminoparaxanthine sich dem Chemismus ihrer Bildung nach — der Austausch des Halogens

erfolgt erst, nachdem die beiden Komponenten unter Salzbildung zusammengetreten sind —, sowie in ihrer amphoteren Natur als Säuren und Basen den 8-Aminotheophyllinen völlig analog erweisen. Die neuen Körper sind wertvolle Diuretika. Beispielsweise wird zur Darstellung von Aminoparaxanthin $C_7H_7O_2N_4 \cdot NH_3$ 1 Teil Chlorparaxanthin mit 10 Teilen alkoholischem Ammoniak ungefähr 7 Stunden in geschlossenem Gefäße auf 150—155° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Aminoverbindung als fein krystallinischer Niederschlag in bereits ziemlich reinem Zustande erhalten. Zur völligen Reinigung führt man sie mit konzentrierter Salzsäure in das gut krystallisierende Hydrochlorat über und zerlegt dieses darauf durch Wasser. Das Aminoparaxanthin ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in verdünnten Alkalien, durch Zusatz von stärkeren Laugen werden die Salze ausgefällt. Das so erhaltene Natriumsalz bildet schöne farblose Nadelchen. Bei längerem Erhitzen mit Kali- oder Natronlauge wird es gespalten. D. R.-P. 156901; Zus. zum Pat. 156900. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim.

Über das Kreatin; von G. Korndörfer¹.

Über das β -Alakreatin (β . Guanidinpropionsäure); von F. H. Holm².

Über das Isokreatinin; von G. Korndörfer³.

k. Kohlensäurederivate.

Darstellung von Harnstoff. Ein sehr einfaches Verfahren zur Gewinnung von Harnstoff wurde von Cunemins⁴ angegeben. Dasselbe besteht darin, daß man Bleicyanat einige Minuten mit Wasser kocht, hierbei scheidet sich Bleikarbonat aus, während sich der Harnstoff in Lösung befindet. Der Prozeß verläuft quantitativ im Sinne folgender Gleichung: $Pb(CN)_2 + 2H_2O = PbCO_3 + CO(NH_2)_2$.

Eine neue Verwendung von Harnstoff empfiehlt W. Ramsden⁵. Eine gesättigte, wässrige Harnstofflösung ist nämlich imstande, Eiweißstoffe, Leim u. s. w. aufzulösen. Fleisch zerfällt in Fetzen; ein ganzer Frosch wurde in Harnstofflösung bald durchscheinend und ließ sich dann durch Schütteln in der Flüssigkeit gleichmäßig verteilen. Ein Wurm war nach 24 Stunden stark zerstört, teils sogar zu Brei auseinandergefallen. Versuche, Harnstoff ebenso wie Chloralhydrat in der botanischen Mikroskopie zu verwenden, waren wenig ermutigend, weil Chlorallösung große Mengen fetten Öles teils löst, teils emulgiert. Papier, Kampher und einige Pflanzepulver bleiben, mit Harnstofflösung 1 + 1 behandelt, fast unverändert.

1. Arch. d. Pharmac. 1904, 641.

2. Arch. d. Pharm. 1904, 612.

3. Archiv d. Pharmac. 1904, 373.

4. Brit. and Col. Drugg. 1903,

44, 558.

5. d. Pharm. Weckbl. 1904, 79.

Untersuchungen über das Glycocyamin (Guanidinessigsäure) und Glycocyamidin; von G. Korndörfer¹.

Eine Reaktion des Veronals; von Lemaire². Der Diäthylmalonylharnstoff gibt bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Quecksilbersulfatreagens von Denigès einen weißen Niederschlag. — Das Reagens stellt man her durch Auflösen von 50 g Quecksilberoxyd in einem noch heißen Gemisch aus 200 ccm Schwefelsäure und 1000 ccm Wasser und Filtrieren nach dem Erkalten. (Einen weißen Niederschlag erhält man auch, wenn man eine wässrige Veronal-lösung mit Quecksilberchloridlösung und dann mit Natriumkarbonatlösung versetzt. Außer Veronal geben aber jedenfalls auch andere Körper weiße Niederschläge. H. Frerichs).

Über Veronal; von B. Molle und H. Kleist³. Zur Charakterisierung des Veronals empfiehlt B. Molle folgende Fassung für das Deutsche Arzneibuch: Weißes, schwach bitter schmeckendes Kristallpulver. Schmelzpunkt 191°. Ohne Rückstand sublimierbar, bzw. hierbei nur einen schwachen Anflug von Kohle hinterlassend. Löslich in ungefähr 145 Teilen Wasser von 20°, in ungefähr 12 Teilen siedendem Wasser. Leicht löslich in Äther, Aceton, Essig-äther, warmem Alkohol, schwerer löslich in Chloroform, Eisessig, Benzin, Amylalkohol. Die gesättigte wässrige Lösung gibt nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Millons Reagens eine weiße gallertartige Fällung. Beim Eintragen von 0,2 g Veronal in schmelzendes Ätzkali entwickelt sich Ammoniak; beim Ansäuern der erkalteten Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure entweicht Kohlendioxyd, und Geruch nach Fettsäuren tritt auf. Vorsichtig aufzubewahren. H. Kleist stellte fest, daß das Veronal in kleinen Dosen ein vorzügliches und relativ unschädliches Hypnotikum darstellt, große Dosen führen Vergiftungserscheinungen herbei. Dasselbe geht unverändert in den Harn über. Molle empfiehlt zur Bestimmung des Veronals im Harn folgende Methode: Der zu untersuchende Harn wird mit Bleiacetatlösung versetzt bis keine Fällung mehr erfolgt, der Niederschlag abfiltriert und gut ausgewaschen. Das Filtrat sättigt man mit Schwefelwasserstoff und trennt vom Bleisulfid, wäscht abermals gut aus und verjagt aus dem Filtrat den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Hindurchsaugen von Luft. Nun erhitzt man die auf das doppelte Volumen mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit guter Tierkohle, filtriert, wäscht mit heißem destillierten Wasser gut aus und dunstet auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen ab. Die erkaltete Flüssigkeit sättigt man mit Kochsalz und schüttelt dreimal mit Äther aus. Nach dem Verdunsten des Äthers wird zur Entfernung der geringen Menge mit ausgezogener Essigsäure im Vakuumexsiccator getrocknet. Es gelang Verf., auf diese Weise aus Harn 90 % des zugesetzten Veronals wiederzugewinnen.

Zur Bestimmung von Veronal im Harn empfehlen E. Fischer

1. Arch. d. Pharmac. 1904, 620.

2. Rép. de Pharm. 1904, 214.

3. Arch. d. Pharm. 1904, 401.

und J. v. Mehring¹ folgende Methode: Der Harn wird unter vermindertem Drucke bei 20–30 mm auf etwa $\frac{1}{15}$ seines Volumens eingedampft und der Rückstand durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther vom Veronal befreit. Hierbei entsteht eine Emulsion, welche durch starkes Zentrifugieren getrennt werden kann. Der gefärbte Ätherrückstand wird dann in heißem Wasser gelöst, mit Tierkohle $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, heiß filtriert und auf 0° abgekühlt. Auf diese Weise wurden 89% des angewendeten Veronals wiedergewonnen.

Über C-Dialkylbarbitursäuren und über die Ureide der Dialkyllessigsäuren; von E. Fischer und A. Dilthey². Malonsäure verbindet sich bekanntlich unter dem Einflusse von Phosphoroxchlorid mit Harnstoff zu Barbitursäure. Thorne verwendete das gleiche Verfahren zur Darstellung der C-Dimethylbarbitursäure. Bei der Übertragung dieser Methode auf die Diaethylbarbitursäure entstand aber ein anderes Produkt, nämlich ein Ureid der Diaethyllessigsäure. Diaethylbarbitursäure selbst wurde durch Wechselwirkung zwischen Diaethylmalonester und Harnstoff bei Gegenwart von Natriumaethylat erhalten. Diese Bildung von Alkylbarbitursäuren hat sich bei allen von den Verff. untersuchten Dialkylmalonestern bewährt, und läßt sich auch auf die Monoalkylmalonester übertragen. An Stelle des Harnstoffs kann man auch Sulfoharnstoff, Monoalkylharnstoff oder Guanidin anwenden. Dagegen scheint die Reaktion bei den symmetrischen Dialkylharnstoffen nicht mehr einzutreten. Einige Glieder dieser Klasse zeigen stark hypnotische Wirkung³.

1. Kohlehydrate.

Beiträge zur Unterscheidung der Zuckerarten. Zur Konstitution der Saccharine; von E. Votoček⁴.

Über die Trennung bezw. Isolierung reduzierender Zuckerarten mittels aromatischer Hydrazine; von E. Votoček und R. Vondráček⁵. Durch fraktioniertes Ausfällen mit verschiedenen Hydrazinen haben Verff. eine Reihe von Trennungen von Zuckerarten durchgeführt, z. B. Mannose und Galaktose erst durch Fälen mit Phenylhydrazin, dann mit Methylphenylhydrazin; Galaktose und Glukose durch Methylphenylhydrazin, dann Phenylhydrazin, Arabinose und Glukose durch Methylphenylhydrazin, dann Phenylhydrazin, Mannose und Arabinose durch Phenylhydrazin und Methylphenylhydrazin, Galaktose und Arabinose durch Diphenylhydrazin und Methylphenylhydrazin u. s. w. In den hydrolytischen Produkten der sogen. Arabinsäure aus Zuckerrüben wurde nach dieser Methode Galaktose und Arabinose, im hydrolisierten arabischen Gummi die

1. Therap. d. Gegenw. 1904, 145.

2. Lieb. Ann. Chem. Bd. 335, 384.

3. Dies. Bericht 1903, 248.

4. Ztschr. f. Zuckerind. in Böhmen

27, 662.

5. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 3854.

gleichen Zucker und in hydrolisierten Kaffeebohnen Mannose, Arabinose und Galaktose nachgewiesen.

Neue Farbenreaktionen der Zucker; von Albert Neumann¹. Verf. hat die Beobachtung gemacht, daß das Orcin nicht nur ein typisches Pentosereagens, sondern ebenso brauchbar für den Hexosenachweis ist. Ferner hat sich ergeben, daß die Arabinose, Xylose und Glukuronsäure sowie die Glykose und Fruktose durch schöne Farben, die typische Absorptionsstreifen haben, scharf von einander zu unterscheiden sind. Zur Ausführung der Reaktion werden 10 Tropfen der zu prüfenden wässrigen Zuckerlösung in einem weiten Reagensglase mit 5 ccm 99 % iger Essigsäure und einigen Tropfen einer starken (etwa 5 %) alkoholischen Orcinlösung versetzt und nach dem Umschütteln bis zum völligen Sieden erhitzt. Man bringt das Reagensglas in einen Halter und läßt nun aus einer mit weitem Tropfrohr versehenen Tropfflasche konzentrierte Schwefelsäure hinzufließen, indem man anfangs zweimal nach je 5, dann nach je 10 Tropfen kräftig schüttelt. Dieses tropfenweise Zugeben der Schwefelsäure unter Umschütteln ist notwendig, weil sonst die Flüssigkeit mit Sicherheit aus dem Reagensglas geschleudert wird. Man fügt solange Schwefelsäure hinzu, bis nach dem Schütteln ein recht deutlicher Farbenton bestehen bleibt. Dieser Endpunkt richtet sich nach der Konzentration der zu prüfenden Zuckerlösung, ist aber auch bei sehr schwachen Lösungen durch 40–50 Tropfen zu erreichen; mehr als 50 Tropfen zuzusetzen hat keinen Zweck, weil dann eine etwa auftretende gelbe Färbung durch Zersetzung des Orcins herbeigeführt wird. Umgekehrt ist aber auch nach Eintritt deutlicher Färbung der weitere Zusatz von Schwefelsäure zu vermeiden, weil sonst einerseits Mischfarben entstehen (z. B. bei der Xylose) oder die Farbstofflösung wegen zu starker Färbung nicht direkt mit dem Spektroskop untersucht werden kann. Man betrachtet die Lösung zur Feststellung des Farbentons und zur spektroskopischen Untersuchung erst nach dem Abkühlen. Bei zu starker Färbung kann man mit Eisessig verdünnen. Zusatz von viel Alkohol oder Wasser kann erhebliche Änderungen hervorrufen. Die stark mit Wasser verdünnten Lösungen lassen sich zur Konzentration des Farbstoffes noch mit Amylalkohol ausschütteln. Die Farbstofflösungen haben folgende Eigenschaften:

(Tabelle siehe folgende Seite.)

Häufig zeigen die Farbstofflösungen grüne Fluoreszenz; die Fruktose gibt bei obiger Versuchsanordnung ohne Orcin eine intensive Gelbfärbung. Diabetischer Harn gibt mit der beschriebenen Probe selbst bei geringem Zuckergehalt eine intensive rotbraune Färbung. Mit Phloroglucin und α -Naphthol läßt sich die Reaktion anscheinend noch sehr mannigfaltig variieren. Weiteres behält sich Verf. vor.

Eine titrimetrische Zuckerbestimmung; von L. Rosenthaler².

1. Berl. klin. Wochenschr. 1904, 1073.

2. Ztschr. anal. Chem. 43. 283.

Zuckerart	Farbe	Absorptionsstreifen (Taschenspektroskop)	Durch Alkohol oder Wasser zersetzlich?
a) Arabinose	violettrot	rechts von d; bedeckt Gelb und Gelbgrün	nein
b) Xylose	warm: violettblau; kalt: blau	1. rechts von C im Orange, 2. wie bei a, jedoch schwächer. Beim Stehen nimmt 1 an Intensität zu, 2 ab	"
c) Glukuron- säure	warm: grün; kalt: grün- blau	links von C im Rot, das ganze Spektrum ist beschattet	durch Alkohol oder Wasser rötlich
d) Glukose	braunrot	rechts von b im Grün, so daß vor dem Streifen noch Grün, hinter ihm Blau und Violett zu sehen sind	nein
e) Fruktose	warm: braun; kalt: gelb- braun	1. links vom c im Rot wie bei c. 2. Verdunkelung beginnend wie bei d bis zum Schluß des Spektrums	Durch Alkohol oder Wasser gelbgrün

Reduzierende Zucker gehen bei der Oxydation durch alkalische Kupferlösung in Säuren über, die einen Teil des Alkalis der Kupferlösung binden. Titriert man nun einen Teil der Kupferlösung zunächst für sich mit Normalsäure und sodann, nachdem die Reduktion durch den Zucker erfolgt ist, so wird man dann das zweite Mal offenbar weniger Säuren finden (Säuredifferenz), welche zu der Zuckermenge in einem bestimmten, durch Versuche zu ermittelnden Verhältnis stehen muß. Einem Mol. Dextrose oder Lävulose entsprechen 8 Aquiv. Säure und 1 ccm Säuredifferenz 0,0225 g Zucker, bei der Zusammensetzung der Kupferlösung: krist. CuSO_4 17,5 g; Glycerin 75 g; zitronensaures Natrium 125 g; 15 % ige Natronlauge 100 g mit Wasser zu 1 l aufgefüllt. Darüber, ob das Verfahren in der Harnanalyse zu brauchen ist, ist noch kein abschließendes Urteil möglich, da aus Harnstoff beim Kochen in alkalischer und saurer Lösung Kohlensäure und Ammoniak entsteht, und letzteres einen Teil der Säure neutralisiert.

Über einige Reaktionen der Lävulose; von A. Raudone¹. Lävulose wirkt auf Phosphorwolframsäure und Seleniate bei alkalischer Reaktion und auf molybdänsaures Ammon reduzierend ein und kann diese Eigenschaft zum Nachweise der Lävulose verwendet werden.

Zur Darstellung von Fruchtzucker kann man nach den Untersuchungen Rosin's² folgende Wege benutzen. 1. Durch Kochen der Polysaccharide (Stärke, Dextrin, Glykogen) mit 10 % Salzsäure. 2. Durch Erhitzen von Dextrose mit stärkeren Salzsäurelösungen. 3. Durch längeres Erhitzen von Dextrose und löslichen Polysacchariden mit destilliertem Wasser.

1. d. Biochem. Centralbl. 1904, 228.

2. Chem.-Ztg. 1908, Rep. 172.

Die Inversion des Rohrzuckers hervorgerufen durch Platinmetalle; von Fr. Plzák und B. Hušek¹. Reines Palladium hat auf den Verlauf der Rohrzuckerinversion mit Salzsäure keinen merklichen Einfluß; eine kleine Menge fremden Metalles im Palladium verursacht eine wesentliche Verlangsamung der Inversion mit Salzsäure. Die eigentliche katalytische Wirkung des Palladium ist aber eine Beschleunigung der Inversion des Rohrzuckers, wie sie sich beim Zusatz des Metalls zu einer wässrigen Rohrzuckerlösung zeigt. Ganz analog, nur viel stärker als Palladium wirkt Platin, etwas schwächer Iridium.

Über ein neues Doppelsaccharat; von Kassner². Verf. ist bei seinen Versuchen, schwerlösliche Verbindungen des Rohrzuckers herzustellen, zu einer Verbindung von Dicalciumsaccharat mit Calciumsulfat gelangt, welche man betrachten kann als ein Tricalciumsaccharat, in welchem ein Molekül Calciumoxyd durch Calciumsulfat ersetzt ist. Es wurde, wenn auch bisher noch nicht in reinem Zustande, erhalten durch Mischen von Zuckerlösung mit Ätzkalk und Magnesiumsulfat in dem Verhältnis, daß auf ein Molekül Rohrzucker drei Moleküle Calciumoxyd und ein Molekül Magnesiumsulfat kamen. Später wurde die Verbindung bloß aus Zucker, Kalk und fein pulverisiertem Calciumsulfat erzeugt. Sie bildet ein feinkörniges Pulver, welches in farblose weiche Krystallnadelchen übergeht, in der Wärme leicht in ihre Komponenten zerfällt und in Wasser verhältnismäßig schwer löslich ist. Die Arbeiten über diese, vielleicht auch technisch verwertbare Verbindung werden fortgesetzt.

Herstellung von Milchzucker. Die vom ausgefällten Käsestoff befreiten Molken werden gekocht, die ausgeschiedenen Eiweißstoffe abgeschöpft, wonach die Molken bis auf ein Viertel der ursprünglichen Masse eingedampft werden. Nach Filtration wird die Flüssigkeit aufs neue bis auf ein Viertel des Volumens eingedampft und bildet dann einen Sirup, der zur Krystallisation hingestellt wird. Der Milchzucker wird vom Sirup durch Zentrifugieren getrennt. Der erhaltene Zucker wird in einer passenden Menge Wasser gelöst und mit 1 Gew.-Proz. gemahlener Knochenkohle, 0,2 Gew.-Proz. Essigsäure und, wenn die Masse auf etwa 90° C. erhitzt ist, mit ungefähr 0,2 % englischem Salz versetzt. Die Masse wird zum Sieden erhitzt, dann filtriert, etwas Alaun und Knochenkohle zugegeben, wonach die ganze Masse eingedampft und wieder filtriert wird, schließlich wird die Masse zur Kristallisation hingestellt. Der reine Zucker wird durch Zentrifugieren erhalten. Schwed. Pat. 18221. S. und R. Nilsson, Stockholm³.

Darstellung von Milchzucker. Der Zucker und die Salze der Milch werden aus letzterer gewonnen, indem man sie auf eine zwischen 11 und 27° Bé. liegende Konzentration kondensiert, die

1. Ztschr. f. physik. Chem. 1904, Heft 6.

2. Vortrag, gehalten auf der Naturforscher-Vers. zu Breslau 1904; Apoth.-Ztg. 1904, 752.

3. Chem.-Ztg. 1904, 1110.

kondensierte Milch auf etwa 0° bringt, bis der Zucker und die Salze auskristallisieren, den kristallisierten Zucker mittels eines geeigneten Filtriermaterials abzentrifugiert und die Zuckerkristalle mit alkalischem Wasser bei einer unterhalb 10° liegenden Temperatur auswäscht. Die Milchsätze werden aus dem Waschwasser, in welchem sie gelöst sind, umkristallisiert. Amer. Pat. No. 772517 von S. R. Kennedy in Philadelphia, Pa.¹

Über eine neue Reaktion auf Milchzucker und Maltose; von A. Wöhlk. Verf. fand, daß bei längerem Erwärmen von Milchzucker und Maltose mit 10 % igem Ammoniak die Flüssigkeit eine krapprote Farbe annimmt. Andere Kohlehydrate geben keine rote Färbung. Liegen Mischungen des Milchzuckers mit anderen Substanzen vor, so läßt sich diese Reaktion nicht im allgemeinen anwenden. Man muß alsdann den Milchzucker erst isolieren.

Bakterieller Ursprung von pflanzlichem Gummi; von R. Greig Smith². Wie Verf. zeigte, können Bakterien, welche die Gewebe gummitragender Bäume bewohnen, Arabin, Metarabin, Pararabin und andere Gummiarten erzeugen. Er schließt daraus, daß auch alle anderen Gummiarten von Arabincharakter durch Bakterien entstehen. Die Unterschiede in der Natur der Gummiarten sind der Verschiedenheit der sie erzeugenden Bakterien zuzuschreiben, Unterschiede in den äußeren Eigenschaften eines und desselben Gummis sind wahrscheinlich durch Verschiedenheiten in den äußeren Verhältnissen, klimatischen Einflüssen u. s. w. veranlaßt. So unterscheiden sich ja bekanntlich schon Gummi der einen Jahreszeit von denen einer anderen, auch in optischer Hinsicht. Man wird durch künstliche Infektion Bäume zur Gummiproduktion heranziehen, bezw. ihren Ertrag steigern können. Aus Akaziaarten isolierte Verf. von gummibildenden Bakterien *Bacterium Acaciae* und *Bacterium metarabicum*, die er näher beschreibt. Aus Zederarten, aus *Demosium pullulans* und *Sterculia diversifolia* wurden *Bacterium persicae* und *Bacterium pararabinum* erhalten.

Darstellung einer pulverisierbaren, wasserlöslichen Verbindung von Dextrin und Formaldehyd. 1 kg Dextrin wird mit $1\frac{1}{2}$ l Formaldehydlösung (40 %) zusammengebracht und unter stetem Rühren auf dem Wasserbade eingedampft, bis die Masse eine zähflüssige Konsistenz angenommen hat. Das in der Kälte bald erstarrende Produkt wird noch warm ins Vakuum gebracht bei Gegenwart eines Trockenmittels. Dabei bläht sich die Masse schaumig auf und ist nach kurzer Zeit zu einem vollkommen geruchlosen, weißen Produkt erstarrt, das sich sehr leicht pulverisieren läßt. Das Pulver nimmt an der Luft wieder schwachen Aldehydgeruch an, welcher jedenfalls deren Feuchtigkeit zuzuschreiben ist. Die Substanz ist in jedem Verhältnis in Wasser löslich, die Lösung zeigt nur schwachen Aldehydgeruch. Man kann den Aldehydgehalt durch Abänderung der Mengenverhältnisse der

1. Chem. Ztg 1904, 1074.

2. Ztschr. f. analyt. Chem. 1904, 670.

3. Journ. Soc. Chem. Ind. 1904, 105.

Komponenten bis auf 50 % erhöhen. D. R.-P. No. 155567 von Dr. M. Busch in Erlangen.

Haltbare Stärkelösung zu titrimetrischen Zwecken erhält man nach Moerk¹ durch Zufügen von 0,2 % Cassiaöl zu der in üblicher Weise bereiteten, abgekühlten Stärkelösung. Nach tüchtigem Durchschütteln löst sich das Öl.

Darstellung löslicher Stärke. Stärkehaltige Stoffe aller Art werden mit überschüssigem Permanganat behandelt, d. h. mit mehr Permanganat, als erforderlich ist zur Oxydation der in der Stärke enthaltenen Verunreinigungen, des Farbstoffs u. dergl.; zum mindesten muß man 1½ % Permanganat anwenden. Diese Einwirkung läßt man vor sich gehen bei einer Temperatur zwischen der gewöhnlichen und einer solchen, bei der die Stärke breiig wird (etwa 50° C.), bis alle Stärke in die lösliche Modifikation übergegangen ist. Amer. Pat. 769061. Joh. David, übertragen auf Otto Bredt & Co., Barmen².

Verfahren zur Herstellung löslicher Stärke mit Hilfe von Chlorgas. D. R.-P. 149588. H. Kindscher in Frankenhausen. Man behandelt Stärke mit Chlorgas und erhitzt das Produkt so lange auf etwa 100°, bis völlige Löslichkeit in heißem Wasser eingetreten ist.

Untersuchungen über das Gerinnen der gelösten Stärke; von J. Wolff³. Verf. hat über die gemeinschaftlich mit M. A. Fernbach ausgeführten Arbeiten über das Gerinnen der Stärke berichtet. Dieser Vorgang ist auf die Wirkung eines Enzyms zurückzuführen, welches in den Körnern des unreifen Getreides enthalten ist. Gelöste Stärke wird dadurch aus ihren Lösungen pulverförmig ausgeschieden. Das Enzym wurde auch in Verbindung mit Diastase in vielen reifen Körnern und von Boidus in Amylomyces Rouxii gefunden. Wenn 5 ccm eines Auszuges von 10 g Malz in 100 ccm Wasser zu 100 ccm einer 4–5 %igen Stärkelösung gesetzt werden, so koaguliert dieselbe bei 10–15°. Die Stärkelösung wird aus auf 130° erhitzter Stärke bereit. Die der Koagulation entgegenwirkende Diastase kann man zum Teil ausschalten, indem man bei genügend tiefer Temperatur operiert, immerhin fällt nur ein Bruchteil der Stärke aus. Geringe Spuren freier Säuren oder Alkalien beeinträchtigen die Wirkung der Amylokoagulase. Eine reversible Wirkung liegt nicht vor, denn ein Malzauszug, welcher 5 Minuten auf 65° gehalten wurde, hatte sein Gerinnungsvermögen verloren, verflüssigte aber Stärke noch. Die geronnene Stärke löst sich in kochendem Wasser, die Lösung scheidet beim Erkalten Flocken aus, dieselben bestehen aus der von Maquenne⁴ beschriebenen Amylocellulose.

Reines Glykogen; von Z. Gatin-Grużewska⁵. Das reine Glykogen wurde nach der Pflüger-Nerkingschen Methode dar-

1. Amer. Journ. of Pharm. 1904, No. 10; d. Pharm. Ztg. 1904, 947.

2. Chem.-Ztg. 1904, 894.

3. Wochenschr. f. Brauerei XXI, No. 24.

4. Compt. rend. 137, 797.

5. Pflügers Arch., Bd. 102, 569.

gestellt und sorgfältig gereinigt. Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure erwies sich hierbei als nicht ratsam. Das Präparat enthielt nur minimale Spuren Asche und keinen Stickstoff und entsprach der Formel $C_6H_{10}O_5$, die spezifische Drehung betrug $[\alpha]_D = 196,57^\circ$. Die Inversion ergab nicht ganz die theoretisch berechnete Menge Zucker. Die Fällung des Glykogens durch Alkohol ist von der Reinheit des Präparats, sowie von der Konzentration und Temperatur abhängig. Die Tatsache, daß beim Stehenlassen von wässriger Glykogenlösung in einer Bürette stets die untere Schicht konzentrierter wird, als die obere, sprechen gegen die Annahme einer echten Lösung. Bei Diffusionsversuchen diffundieren nur Spuren von Glykogen. Bei der Präzipitation, besonders mit Alkohol, weist das Glykogen ganz besondere Fällungsformen auf, welche man als Kriterium der Reinheit des Präparats ansehen kann. Einige Male gelang es, Kristalle zu erhalten.

Das Molekulargewicht des Glykogens; von Z. Gatin-Gruszewska¹. Verf. hat das Molekulargewicht eines Hundeleberglykogens aus der Gefrierpunktserniedrigung bestimmen wollen, doch erhielt sie bei ihren nach der Nernst-Abegg'schen Methode ausgeführten Versuchen keine meßbaren Erniedrigungen. Hieraus folgt, daß entweder das Glykogen in Wasser schwer löslich und sein Molekulargewicht ungemein groß ist (über 140 000), oder daß das Glykogen in Wasser unlöslich ist; dann allerdings kann sein Molekulargewicht beliebig groß sein. Die von Sabanejew angegebene allgemein angenommene Zahl 1620 für das Molekulargewicht des Glykogens ist falsch.

Über Inulin und seinen Wert für die Ernährung der Diabetiker; von C. Ulpiani².

Über Inulin; von L. A. Dean³. Das aus den unterirdischen Speicherungsorganen der *Dahlia variabilis*, *Inula Helenium*, *Helianthus tuberosum*, *Lappa minor* und *Solidago* dargestellte Inulin zeigt keine wesentlichen Unterschiede. Das Inulin wird in diesen Organen von Lävulinen begleitet. Die Lävuline besitzen die gleiche Zusammenstellung wie Inulin, unterscheiden sich jedoch von diesem durch eine größere Löslichkeit und eine geringere spez. Drehung. Die Molekulargewichtsbestimmung des Inulins ($[\alpha]_D = -38^\circ$, 6) nach der Gefrierpunktserniedrigungs-Methode ergab ein Molekulargewicht von 2329. Das anormale Verhalten des Inulins erklärt Verf. folgendermaßen: Die Lävulose wird durch die lebenden Zellen der Aufspeicherungsorgane zu Verbindungen polymerisiert, die den prozentualen Formeln $C_6H_{10}O_5$, $6(C_6H_{10}O_5)_2H_2O$ oder dem Komplexen der beiden entsprechen. Diese komplexen Körper sind lockere Verbindungen dieser Radikale. Infolge des losen Zusammenhaltens der Radikale können entweder innerhalb oder außerhalb der Zelle sehr leicht Veränderungen in der Größe und Anordnung des Molekularaggregats verursacht werden, welche die Eigenschaften des

1. Pflügers Arch. 103, 281.
1904, 109.

2. Soc. chim. di Roma; d. Chem.-Ztg.
3. Amer. chem. Journ. 32, 69; d. Biochem. Centralbl. 1904.

Körpers in geringem Maße beeinflussen. Verf. schlägt vor, das Kohlehydrat oder Kohlehydratgemisch, welches durch kalten 60 %igen Alkohol leicht gefällt wird und die spez. Drehung $[\alpha]_D = -38^\circ$ — -40° besitzt, als Inulin zu bezeichnen. Das unbestimmte Gemisch von geringerem Drehungsvermögen und größerer Löslichkeit nennt er Lävulingemisch.

Über das Molekulargewicht und die Struktur des Inulins; von C. Ulpiani¹ Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Inulin bei Anwesenheit von 10 % Natriumhydroxyd gelang es Verf., ein Benzoylderivat darzustellen, ein weißes leichtes Pulver, in Wasser, Äther, Alkohol, Chloroform, Ligroin unlöslich, sehr löslich aber, auch in der Kälte, in Aceton, Essigsäureäthylester, Essigsäure, Benzol und anderen Lösungsmitteln, dem er auf Grund der erhaltenen Analysenzahlen die Formel $C_{36}H_{50}O_{31}(C_6H_5CO)_{12}$ zuschreibt, die für Inulin zu der Formel von Kiliani $C_{36}H_{62}O_{31}$ führt. Ebullioskopische und kryoskopische Versuche lieferten sehr von einander abweichende Ergebnisse. Um die Natur der in der Molekel des Inulins enthaltenen Hexosen festzustellen, hat Verf. Studien über die aus Inulin durch Hydrolyse entstehenden Produkte unternommen, und zwar wurde als hydrolysierendes Mittel das entsprechende Enzym, die Inulose, angewandt. Dieses schon von Green aus Topinamburknollen erhaltene Enzym wurde vom Verf. durch Kultur des *Penicillium glaucum* in einer Lösung von Inulin dargestellt. Mit diesem sehr wirksamen Enzym machte Verf. Versuche an einer 2 %igen Inulinlösung, indem er in den Flüssigkeiten nach verschiedenen Zeiten das Drehungs- und das Reduktionsvermögen bestimmte. Obgleich man aus den Untersuchungsergebnissen die Bildung einer kleinen Menge von rechtsdrehendem Zucker vielleicht nicht ausschließen kann, steht es nach Verf. doch außer Zweifel, daß Inulin im ganzen ein Lävulosan ist.

Zur Darstellung von Cellulose aus den Lignin enthaltenden Pflanzenfasern wurde ein Verfahren von Duschetschkin² mitgeteilt. Die Darstellung geschieht durch Einwirkung von Natriumperoxyd und Magnesiumsulfat. 1 Teil Sulfitcellulose ergibt nach eineinhalbstündigem Erwärmen mit 2 Teilen Natriumperoxyd und 6 Teilen Magnesiumsulfat 96—97 % Cellulose. Die viel mehr Lignin enthaltende Jutefaser wurde zuerst eine halbe Stunde lang mit 1 %iger Ätznatronlösung gekocht und dann ungefähr 6 Stunden mit dem Oxydationsgemisch erwärmt. Hier beträgt die Ausbeute an Cellulose 78—80 %, also in beiden Fällen höher als bei den früheren Methoden. Nach Verf. soll sich die beschriebene Methode für die Kontrolle der Ausbeute bei der Papierfabrikation eignen.

Über die Trennung der Wasserstoff- und Methangärung der Cellulose; von W. Omelianski³. Die Vermutung, welche Verf.

1. Soc. chim. di Roma; d. Chem.-Ztg. 1904, 1094.

2. Ztschr. f.

angew. Chem. 1903, 1062.

3. Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk.

(2) XI, 869.

in seinen früheren Arbeiten über die Cellulosegärung¹ aufgestellt hatte, daß die beiden Gärungserscheinungen, nämlich die Wasserstoff- und die Methangärung auf verschiedener Wachstumsenergie der beiden verschiedenen Bakterienarten beruhen, hat sich bestätigt. Durch Erhitzen der verschiedenen Abimpfungen erhält man die Wasserstoffgärung, ohne Erhitzen die Methangärung. Verf. ist sich wohl bewußt, daß hierbei mancherlei unerklärt bleibt. Wenn auch wegen der größeren Wachstumsenergie die Methangärung sich rascher entwickelt als die Wasserstoffgärung, so bleibt doch unverständlich, daß sich allmählich nicht auch letztere geltend macht, da ihre Erreger doch massenhaft vorhanden sind. Ebenso kann, wenn noch Keime der Methangärung lebend sind, nicht erklärt werden, warum trotzdem reine Wasserstoffgärung auftritt. Schließlich betont Verf., daß die Wasserstoffgärung in den Kolben bei den früheren Versuchen Platz griff, welche mit erhitztem, aber jungem Impfmateriel versehen waren; älteres Material rief die Methangärung hervor.

Umwandlung von Holz in vergärbaren Zucker. Die Umwandlung von Cellulose in vergärbaren Zucker geschieht dadurch, daß man eine gewisse Menge der Cellulose in ein geschlossenes Gefäß bringt, eine geeignete Menge des gasförmigen Produktes einleitet, welches beim Erhitzen einer Lösung von schwefliger Säure entsteht, und das Gemisch auf eine Temperatur von 120–160° erhitzt, bis die Umwandlung bewirkt ist. Man leitet so lange ein, bis das Gefäß etwa 3 % schweflige Säure und etwa 60–70 % Wasser enthält. Amer. Pat. No. 763 472 von M. F. Ewen und G. H. Tomlinson in Chicago².

Über die sogenannte Hydrocellulose; von A. L. Stern³. Bei der Behandlung von Cellulose mit Säuren in der Hitze tritt nicht, wie Girard glaubt, eine Umwandlung in Hydrocellulose ein. Die Cellulose wird zum Teil hydrolysiert und lösliche Substanzen werden gebildet, von denen eine wahrscheinlich d-Glykose ist. Derjenige Teil der Cellulose, welcher nicht hydrolysiert ist, zerfällt zwar in ein feines Pulver, gibt aber bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formel $C_6H_{10}O_5$ stimmen. Die abweichenden Analysenresultate von Girard, welche der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ entsprechen, werden durch die Gegenwart von Säure und Wasser erklärlich.

Über die Kollodiumwolle des D. A.-B. IV; von Carl Jenc⁴. Verf. hat den Stickstoffgehalt der nach dem D. A.-B. IV bereiteten Kollodiumwolle sowohl nach dem Verfahren von Schloesing-Eder als auch mittels des Lungeschen Nitrometers bestimmt und einen durchschnittlichen Gehalt von 11,9 % Stickstoff gefunden. Die Zusammensetzung des vorgeschriebenen Säuregemenges berechnet sich bei Verwendung reiner 61 %iger Salpetersäure und reiner 91 %iger Schwefelsäure zu 17,43 % HNO_3 , 65 % H_2SO_4 und 17,57 % H_2O , während die resultierende Abfallsäure noch 11,5 bis

1. Dies. Bericht 1902, 290.
Chem. Soc. Bd. 85–86, 386.

2. Chem.-Ztg. 1904, 690.
4. Chem.-Ztg. 1904, 61.

3. Journ.

12,5 % HNO_3 enthielt. Verf. ist es nicht gelungen, nach den Angaben des D. A.-B. IV ein in einer Mischung von 1 Teil Alkohol und 7 Teilen Äther klar lösliches Präparat zu erhalten. Nitriert man bei etwas höherer Temperatur, so nimmt zwar die Löslichkeit etwas zu, dagegen sinkt die Ausbeute erheblich.

Nitrierte Cellulose; von Léo Vignon¹. Nach den Untersuchungen des Verfs ist die Oxycellulose, welche durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Cellulose entsteht, eine einheitliche Verbindung von der Formel $3\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 = \text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_{21}$, bezogen auf das aschefreie bei 110° getrocknete Produkt. Der nach dem Verfahren von Lunge dargestellten Nitrocellulose kommt die Formel einer Trinitrooxycellulose $3\text{C}_6\text{H}_7(\text{NO}_2)_3\text{O}_5 + \text{C}_6\text{H}_7(\text{NO}_2)_3\text{O}_5 = \text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_{15}\text{N}_{12}$ zu.

Nitrocellulose aus Fliedermark. Fliedermark wird beim Behandeln mit einem Schwefelsäure-Salpetersäuregemisch unter heftiger Gasentwicklung angegriffen. Nach 3 Minuten nimmt man das Mark aus dem Gemische, wässert es tüchtig aus und trocknet es. Das erhaltene Produkt ist nicht hart, sondern elastisch und biegsam und nimmt einen viel kleineren Raum ein als zuvor. Beim Eintauchen in heißes Wasser erreicht es rasch sein ursprüngliches Volumen wieder. Diese Nitrocellulose zeigt also ähnliche Eigenschaften wie der Laminariastift, den sie mit Vorteil ersetzen kann, da sie sich sehr leicht sterilisieren läßt, sehr rasch ihr Volumen vergrößert, weich und von regelmäßigen Formen ist².

Über ein labiles Nitrat der Cellulose; von E. Knecht³. Die chemische Wirkung konzentrierter Natronlauge auf Baumwolle wird von Mercer dadurch erklärt, daß er in erster Linie die Bildung einer Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ annimmt, welche durch Wasser in Natronlauge und ein Cellulosehydrat $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zerlegt wird. Da die Erscheinungen bei der Behandlung der Baumwolle mit Salpetersäure denjenigen, die bei der gewöhnlichen Mercerisation stattfinden, sehr ähnlich sind, so lag der Gedanke nahe, daß sich auch hier zunächst ein labiles Nitrat bildet. In der Tat konnte durch Behandlung von Cellulose mit Salpetersäure (D:1,415) ein Körper isoliert werden, der ziemlich konstant die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{HNO}_3$ hat und der durch Wasser in Salpetersäure und ein Cellulosehydrat zerlegt wird.

Auf die große Löslichkeit von Celluloid in Dichlorhydrin macht H. Flemming⁴ aufmerksam. Es gelang ihm bei etwa 140°C . 100 g Celluloid in 100 g Dichlorhydrin zu lösen, wobei unter Entwicklung roter Dämpfe eine teilweise Denitrierung eintrat. Beim Erkalten war die Masse außerordentlich dickflüssig. Sie konnte mit Dichlorhydrin in jedem Verhältnisse verdünnt werden; mit Alkohol trat Ausscheidung ein. Mit Amylacetat erstarrt die kon-

1. Compt. rend. 186, 898.

II, 283; d. Pharm. Centralh. 1904, 802.

549. 4. Chem.-Ztg. 1904, 218.

2. Bull. des scienc. pharmacol. 1903,

3. Ber. d. D. chem. Ges. 1904,

zentrierte Lösung sofort, desgleichen mit Benzol und Epichlorhydrin. Mit Leinölsäure ist sie dagegen gut mischbar.

2. Organische Verbindungen mit geschlossener Kohlenstoffkette.

I. Benzolderivate.

a. Kohlenwasserstoffe und Derivate derselben.

Über neue Bestandteile des Steinkohlenteers; von F. B. Ahrens¹. Die Untersuchungen erstreckten sich vorwiegend auf den sogen. Benzolvorlauf, also die niederst siedenden Bestandteile. Bei etwa 30° C. ging eine flüssige Fraktion über, die große Mengen von Gasen absorbiert hatte und diese außerordentlich fest hielt. Durch diese Flüssigkeit wurde mit Bromdampf geschwängerte Luft hindurchgejagt, und die übergehenden Dämpfe in Schlangenkühlern stark gekühlt. Hieraus konnten nun größere Mengen von *Butylen* und *Amylen* isoliert werden, sodaß man den Steinkohlenteer als eine neue Quelle für diese beiden bisher nur sehr schwer zugänglichen Körper betrachten kann. Ferner gelang die Abscheidung einer schwefelkohlenstoffähnlichen Flüssigkeit, die jedoch bisher noch nicht einwandfrei identifiziert werden konnte. Von basischen Bestandteilen gelang die Isolierung des letzten der 6 Isomeren des *Dimethylpyridins* in α , β -Stellung. Siedepunkt 162°. Die Salze sind schön kristallisiert. Ferner wurde das bisher synthetisch nur sehr schwierig zu erhaltende γ -*Picolin* in größeren Mengen erhalten.

Verfahren zum Geruchlosmachen von Teer- und Mineralölen; von Rüttgerswerke A. G. Berlin. D. R. P. 147 163. Die zum Imprägnieren von Holz dienenden Öle werden mit Aldehyden und Ketonen, besonders mit Formaldehyd in der Wärme und unter Zusatz von Säure oder Alkali behandelt und Wasserdampf durchgeleitet. Die Aldehyde oder Ketone, und zwar besonders Formaldehyd oder Aceton, wirken in der Wärme auf die riechenden Bestandteile der Öle ein unter Bildung von nahezu geruchlosen Kondensationsprodukten, die im Öl verbleiben, während durch Wasserdampf leicht flüchtige Verbindungen entfernt werden².

Darstellung therapeutisch wertvoller Produkte. Ein braunes Pulver, das zur Behandlung von Ekzem und anderen Hautkrankheiten dienen soll, wird hergestellt, indem man ein siedendes Gemisch von Formaldehyd und Oleum Rusci oder Oleum Fagi oder anderem Holzteer in Salzsäure gießt, das Gemisch abkühlt, die Flüssigkeit abgießt und die zurückbleibende feste Masse pulvert

1. Vortrag, gehalten auf der Naturforschervers. zu Breslau 1904; Apoth.-Ztg. 1904, 812. 2. Pharm. Centralh. 1904, 518.

und wäscht. Statt des Formaldehyds können polymerisierter Formaldehyd oder Chlormethylalkohol verwendet werden. Engl. Pat. 12282. Chemische Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering, Berlin¹.

Schwefel-Jod-Verbindungen von Kohlenwasserstoffen. Nach einem F. T. F. Stephenson in den Vereinigten Staaten patentierten Verfahren entstehen bei der Einwirkung von Alkalisulfhydraten und Jod auf Phenole in alkalischer Lösung bei Gegenwart von oxydierenden Agentien (z. B. Alkalihypochloriten) Verbindungen von der allgemeinen Formel $R \cdot SJ$, wobei R ein aromatisches Radikal bedeutet. Diese Verbindungen sind in Wasser unlöslich, lösen sich schwer in Alkalilaugen und absolutem Alkohol, sind hingegen in Äther und Chloroform leichter löslich. Sie sollen zu therapeutischen Zwecken Anwendung finden².

Herstellung harzartiger Produkte aus Holzteer. Harzartige Verbindungen werden aus Holzteer durch Kondensation mit Formaldehyd erhalten. Holzteer trennt sich beim Stehen in eine ölige, sirupartige Schicht und eine dickflüssige Schicht, aus welcher letzterer sich Kristalle ausscheiden. Die obere Schicht wird abgegossen oder abfiltriert und findet vorteilhaft für die vorliegende Erfindung Verwendung, obgleich Holzteer in der für medizinische Zwecke benutzten Form angewendet werden kann. Salzsäure, schweflige Säure oder Schwefelsäure wird als Kondensationsmittel verwendet. Der erhaltene dunkle harzartige Körper wird aus der zurückbleibenden Flüssigkeit entfernt, wiederholt mit Sodalösung gekocht und schließlich in Natronlauge aufgelöst und durch verdünnte Säure ausgefällt. Nach dem Waschen und Trocknen erhält man eine schwach gelblich braune Substanz, welche medizinische Eigenschaften besitzt. Engl. Pat. 2377. K. A. Lingner, Dresden³.

b. Phenole.

Verfahren zur Trennung der Phenole des Steinkohlenteers von den Neutralölen. D. R.-P. 147999. Von Chemische Fabrik Ladenburg, G. m. b. H. in Ladenburg. Durch Einwirkung von Kalk oder von basischen Calciumphenolaten auf die Phenole in Gegenwart von Wasser bei etwa 65° werden neutrale Calciumphenolate erzeugt, diese durch Vakuumdestillation bei etwa 60° von gelösten Neutralölen befreit und dann durch weitere Destillation bei 100° in Phenole und basische Calciumphenolate gespalten oder durch Mineralsäuren zersetzt⁴.

Die übliche volumetrische Bestimmung des Phenols durch Umwandlung desselben in Tribromphenol und Zurücktitrieren des überschüssigen Broms mit Hilfe von Jodkalium und Natriumthiosulfat läßt sich nach Fr. X. Moork⁵ dadurch bequemer bzw. leichter gestalten, daß man, nachdem der größte Teil des Broms durch Natriumthiosulfat beseitigt ist, etwa 1 ccm Chloroform zu-

1. Chem.-Ztg. 1904, 961. 2. Journ. of Soc. of Chemical Industry 1904, 559. 3. Chem.-Ztg. 1904, 578. 4. Pharm. Centralh. 1904, 691. 5. Amer. Journ. of Pharm. 1904, Nr. 10; d. Pharm. Ztg. 1904, 947.

setzt. Dieses löst das Trimbromphenol, wodurch die Endreaktion schärfer zutage tritt. Dabei hat man noch den Vorteil, daß die Stärkelösung als Indikator fortfallen kann, wenn nur durch genügende Agitation dafür gesorgt wird, daß das im Chloroform ebenfalls gelöste Jod mit dem Thiosulfat in Berührung kommt. Sobald das Chloroform farblos erscheint, ist die Titration beendet.

Darstellung kristallisierter Doppelverbindungen von Phenolalkalisalzen mit Phenolen. Versetzt man eine Lösung von Phenol in Benzol, Toluol, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Alkohol oder ähnlichen organischen Lösungsmitteln mit getrockneter Pottasche, so erhält man nach kurzer Zeit unter Temperaturerhöhung eine Kristallisation, welche aus der Doppelverbindung $C_6H_5OK \cdot 3C_6H_5OH$ besteht, vermengt mit Kaliumkarbonat, sodaß der chemische Vorgang sich folgendermaßen abspielt: $K_2CO_3 + 4C_6H_5OH = C_6H_5OK \cdot 3C_6H_5OH + HKCO_3$. Das rohe Gemenge schmilzt zwischen 100 und 130° und stellt eine weiße, nicht hygroskopische Masse dar. Die Trennung der neuen Doppelverbindung von dem Kaliumkarbonat erfolgt leicht durch Auskochen mit heißem Benzol oder durch Ausziehen mit Alkohol. Der Rückstand besteht aus Kaliumkarbonat. Aus dem Lösungsmittel kristallisieren glänzende Nadeln vom Schmp. 106–108° der Doppelverbindung $C_6H_5OK \cdot 3C_6H_5OH$. Zu den gleichen Doppelverbindungen kann man einfacher auch in der Weise gelangen, daß man statt Alkalikarbonaten Ätzalkalien verwendet. Versetzt man eine alkoholische Kalilösung (1 Mol. KOH) mit der 4 Mol. entsprechenden Menge Phenol und verdunstet, oder schüttelt man eine benzolische Phenollösung mit der entsprechenden Menge Alkali, so gelangt man auch zu der beschriebenen Doppelverbindung aus Phenolalkali und Phenol. Die entsprechende Doppelverbindung des p-Kresols schmilzt bei 147°. Die entsprechenden Doppelverbindungen des o-Kresols und des m-Kresols sind im Lösungsmittel, z. B. Benzol, bedeutend leichter löslich als die des p-Kresols, sodaß mit Hilfe dieser verschiedenen Löslichkeit ein bequemer Weg zur Trennung dieser Phenole gegeben ist, indem man Gemische dieser Phenole in Gemische der erwähnten Doppelverbindungen überführt und diese Gemische dann durch fraktionierte Lösung trennt. Die neuen Produkte sollen zu Desinfektionszwecken oder in der Pharmazie Verwendung finden. D. R.-P. 156 761. Dr. C. Gentsch, Vohwinkel bei Elberfeld¹.

Für *Isoformpulver*, *Parajodanisolum mixtum*, schlug F. Zernik² folgende Fassung vor: Weißes voluminöses Pulver von schwachem, anisartigem Geruch. Es besteht aus gleichen Teilen p-Jodanisol und Calciumphosphat. Beim Verrühren mit Silbernitrat färbt es sich allmählich gelb. Die mit Hilfe von verdünnter Essigsäure hergestellte Lösung gibt mit Ammoniumoxalat einen weißen Niederschlag. Werden 0,1 g Isoformpulver mit 3 ccm

1. Apoth.-Ztg. 1904, 969.

2. Ebenda 968.

konz. Salzsäure übergossen, so scheidet sich ein gelber, flockiger Niederschlag aus unter gleichzeitiger Entwicklung von Chlorgas. 0,3 Isoformpulver werden in einer mit Glasstöpsel verschlossenen Flasche mit 40 ccm verdünnte Essigsäure und 12 g Kaliumjodidlösung versetzt, die Flasche alsbald verschlossen und öfters umgeschüttelt. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen wird mit $\frac{1}{10}$ N-Thiosulfatlösung titriert. Für Bindung des freien Jods sollen nicht weniger als 22,4 und nicht mehr als 22,9 ccm $\frac{1}{10}$ Thiosulfatlösung erforderlich sein.

Trennung von m- und p-Kresol. Man behandelt das rohe m-Kresol mit ev. pyrosulfathaltigem Natriumbisulfat, um nur teilweise, d. h. nur eine Sulfurierung des m-Kresols zu bewirken. Beispielsweise werden 100 g wasserfreies Rohkresol in einem mit Dampfmantel versehenen kräftigen Rührapparate mit 400 g feinst gemahlenem Natriumbisulfat gemischt und 8—10 Stunden auf 100—110° erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich der größte Teil des m-Kresols unter Wasserabspaltung mit dem Natriumbisulfat zu m-kresolsulfosaurem Natrium verbunden, während das p-Kresol unangegriffen bleibt. Fügt man nun Wasser zu dem Reaktionsprodukte und erhitzt, so löst sich das gebildete m-kresolsulfosaure Natrium nebst dem überschüssigen Bisulfat, während das unangegriffen gebliebene, nur noch wenig m-Kresol enthaltende p-Kresol sich als Ölschicht abscheidet und abgehoben werden kann. Aus der Salzlösung kristallisiert beim Erkalten das m-kresolsulfosaure Natrium in schönen, großen perlmutterglänzenden Blättern aus und kann durch Abfiltrieren gewonnen werden. Will man aus dem für die Herstellung von Nitroderivaten oder dergl. meist unmittelbar verwendbaren Natriumsalze das freie m-Kresol gewinnen, so spaltet man dieses Salz bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Natriumbisulfat durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf in bekannter Weise. D. R.-P. 148 703. Chemische Fabrik Ladenburg, G. m. b. H., Ladenburg i. Baden¹.

Creosotal-Emulsionen. Bei der Bereitung von Creosotal-Emulsionen beobachtete F. Falke² bei Anwendung von Creosotal »Heyden«, daß die Emulsionen anfangs schneeweiß, allmählich aber gelblich wurden, ein Umstand, der bei Anwendung von Creosotal »Bayer« nicht eintrat. Hierzu bemerkte R. Seifert³, daß dasjenige Creosotal »Heyden«, mit welchem die Kliniker ihre den zahlreichen Veröffentlichungen zu Grunde liegenden Erfahrungen gemacht haben, Emulsionen gebe, die zwar nach einiger Zeit gelblich werden, setzt man die Emulsion aber dem Lichte aus, so verschwindet die Gelbfärbung. Die chemische Fabrik von Heyden bringt nunmehr ein Creosotal Heyden »hell« in den Handel, mit welchem weißbleibende Emulsionen erhalten werden können.

Kresamin (Tri-kresol-Äthylendiamin); von O. Günzel⁴. Das

1. Apoth.-Ztg. 1904, 117. 2. Pharm. Ztg. 1904, 448.
3. Ebenda 503. 4. Apoth.-Ztg. 1904, 839.

Kresamin ist eine wässrige Lösung von 25% Trikresol und 25% Äthylendiamin, die von der Chemischen Fabrik auf Akt. (vorm. E. Schering) in den Handel gebracht wird. Das Äthylendiamin besitzt die Fähigkeit, Eiweiß, Schleim und Eiter zu lösen und dadurch eine energische Tiefenwirkung des Desinfiziens, Trikresol auf die Krankheitserreger zu ermöglichen. Mit dem Kresamin, das sich bereits in der Dermatologie sehr gut bewährt hat, sind vom Verf. gute Erfolge bei Inhalationen gegen Krankheiten der oberen und tieferen Luftwege erzielt worden. Der karbolartige Geruch des Kresamins ließ sich leicht durch wenige Tropfen Latschenöl verdecken.

Über Aristolprüfungen berichtete E. Waldmann¹. Bei der Untersuchung von Aristol verschiedener Herkunft fand Verf. bei einem Präparat folgende Zusammensetzung: Aristol ca. 50%, in Wasser löslicher Anteil ca. 30%, in Wasser unlöslicher Anteil ca. 20%. Ein anderes Präparat, offenbar durch Mischen von 15 Teilen Aristol mit 85 Teilen gemahlener roter Pfeifenerde erhalten, ergab 15% Aristol, in Wasser unlöslicher Teil (Aluminiumoxyd und Eisenoxyd) ca. 85%. Eine dritte Probe enthielt ca. 30% Aristol, in Wasser lösliche Anteile (lösliche Jodide und Chloride) ca. 13%, in Wasser unlösliche Anteile (Fe, Al, Zn, Ca, CO₂, Spuren von Cl und SO₃) ca. 57%. Eine sorgfältige Prüfung des im Handel zu niedrigen Preisen angebotenen Aristols ist demnach durchaus notwendig.

*Darstellung von Alkylaminoacetobrenzkatechin (Alkylamino-o-dioxyacetophenon)*². D. R.-P. 152814. Farbwerke vormals Meister, Lucius u. Brüning, Höchst a. M. Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß man Chloracetobrenzkatechin mit aliphatischen primären Alkylaminen zusammen stehen läßt oder erwärmt. Beispielsweise wird 1 Teil fein gepulvertes Chloracetobrenzkatechin, dargestellt durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Brenzkatechin, in einer gleichen Menge Alkohol suspendiert und allmählich 1 Teil 60%ige wässrige Monomethylaminlösung zugegeben. Unter Erwärmung bildet sich zunächst, ohne daß Lösung eintritt, das Methylaminsalz des gechlorten Dioxyketons. Nach einiger Zeit, schneller bei gelindem Erwärmen, tritt nochmals Reaktion ein, und das Salz geht in das Methylaminoacetobrenzkatechin über, welches sich als kristallinischer Niederschlag ausscheidet. Zur Vollendung der Umsetzung läßt man einige Zeit stehen, filtriert dann das ausgeschiedene Produkt ab und wäscht mit kaltem Alkohol nach. Zur Reinigung kann man die Verbindung in verdünnter Salzsäure lösen und durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak zuerst eine geringe Menge von Verunreinigung ausscheiden. Weiterer Zusatz von Ammoniak fällt dann das Methylaminoketon als hellgelbes Kristallmehl. Die neue Base färbt sich beim Erhitzen auf 200° dunkel und zersetzt sich bei etwa 250°. Das salzsaure Salz kristallisiert aus Alkohol in farblosen.

1. Apoth.-Ztg. 1904, 422.

2. Ebenda 522.

Blättchen oder Prismen, die sich bei 240° zersetzen. Es ist in Wasser leicht löslich mit fast neutraler Reaktion und gibt mit Eisenchlorid die auch für Brenzkatechin charakteristische smaragdgrüne Färbung. Auf Zusatz von Ammoniak oder einem anderen Alkali zur wässrigen Lösung des Chlorhydrates fällt das freie Methylaminoacetobrenzkatechin als weißes Kristallmehl aus, das in Wasser, Alkohol und Äther sehr schwer löslich ist. In gleicher Weise verläuft die Umsetzung mit anderen primären aliphatischen Aminen, wie z. B. Äthylamin und Äthanolamin. Die neuen Ketobasen sollen pharmazeutischen Zwecken dienen, da sie eine blutdrucksteigernde Wirkung ausüben und durch Reduktion in Alkoholen übergehen, denen ebenfalls eine solche Wirkung zukommt. Es wurde weiter¹ gefunden, daß an Stelle der primären Amine auch Ammoniak verwendet werden kann, und daß dann das Aminoacetobrenzkatechin erhalten wird. Beispielsweise wird gepulvertes Chloracetobrenzkatechin mit der 3—4fachen Menge konzentrierten wässrigen Ammoniaks (37 %) übergossen. Zunächst bildet sich das schwer lösliche Ammoniumsalz. Beim Stehen und Umschütteln erfolgt dann unter Selbsterwärmung, der man durch Kühlung entgegenwirkt, weitere Umsetzung. Nach einigen Stunden destilliert man das Ammoniak im Vakuum ad, nimmt den Rückstand in verdünnter Salzsäure auf, um von unverändertem Keton zu trennen, und fällt sodann aus der Lösung das Aminoacetobrenzkatechin durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak. Das aus der Base durch Neutralisation mit Salzsäure und Kristallisation aus Alkohol erhaltliche Chlorhydrat bildet farblose Blättchen, die sich bei etwa 260° zersetzen. Es ist in Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich. Die freie Base bildet ein feines Kristallmehl, sie ist in Wasser, Alkohol und Äther schwer löslich. Das Aminoacetobrenzkatechin kann Verwendung finden für pharmazeutische Zwecke, da es eine blutdrucksteigernde Wirkung besitzt. D. R.-P. 155 632, Zus. zum Pat. 152 814. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.

Experimentelle Untersuchungen über die Resorptions- und Ausscheidungsverhältnisse einiger Guajakolderivate: Guajakolcarbonat, Guajakolzimmtsäureäther, Guajakolsulfosäure und Guajakolglyzerinäther; von Th. Knapp und F. Suter².

Kalium sulfoguajacolicum. Nach einer Mitteilung der Firma G. & R. Fritz in Wien sind an ein reines Präparat folgende Anforderungen zu stellen: Farb- und geruchloses Kristallpulver von bitterlichem, nachher süßlichem Geschmack. Guajakolsulfosaures Kalium ist sehr leicht löslich in siedendem Wasser, löslich in 3,5 Teilen kalten Wassers und 330 Teilen Weingeistes, kaum löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Aceton. In der wässrigen Lösung 1:20 erzeugt Weinsäure einen weißen kristallinischen Niederschlag. 1 Tropfen Eisenchloridlösung

1. Apoth.-Ztg. 1904, 598.
Bd. 50, 832.

2. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol.

ruft in der verdünnten, wässrigen Lösung eine tiefblaue Färbung hervor, die beim Erwärmen verschwindet, während Eisenhydroxyd ausfällt. In der konzentrierten wässrigen Lösung erzeugt ein Tropfen Eisenchloridlösung eine blutrote Färbung, die auf Zusatz von mehr Eisenchlorid in Blau umschlägt. In der alkoholischen (70 %igen) Lösung entsteht durch Eisenchlorid eine grüne, durch Erwärmen in Gelb übergehende Färbung. Konzentrierte Schwefelsäure löst guajakolsulfosaures Kalium farblos, beim Erwärmen färbt sich diese Lösung grünbraun und entwickelt schweflige Säure. — Silbernitrat erzeugt in der wässrigen Lösung zuerst keinen, dann einen grauen Niederschlag. Spuren Alkali färben die konzentrierte Lösung rötlichgelb; beim Ansäuern verschwindet diese Färbung wieder. — Die wässrige Lösung 1 = 20 sei schwach alkalisch; weder Baryumchlorid noch Schwefelsäure dürfen darin eine Trübung hervorrufen. Wird 1 g mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und zu dieser Mischung 2 ccm Zinnchlorür gegeben, so darf innerhalb einer Stunde keine Dunkelfärbung eintreten¹.

Cetiacol oder *Palmiacol* wird als ein *Cetylguajacyl* bezeichnetes Spezifikum gegen Tuberkulose genannt, welches offenbar aber Brenzkatechinmethylethyläther ist. Diese Substanz ist in Wasser unlöslich, in Alkoholäther, Chloroform u. s. w. löslich, schmilzt bei 15° C., zersetzt sich bei ihrem Siedepunkt und hat ähnliche medizinische Eigenschaften wie Guajakol, reizt aber nicht den Verdauungstraktus. Zur Darstellung des Präparates bereitet man sich zuerst Natrium- oder Kaliumalkoholat, indem man Natrium zu abgekühltem Alkohol hinzugibt; dann wird Guajakol hinzugesetzt, welches Natrium- oder Kaliummethylobrenzkatechin bildet, und das Ganze bei einer Temperatur von 80° C. in einen Überschuß von Walratöl gegossen und digerieren gelassen. Der Inhalt des Gefäßes wird danach mit Glycerin vermischt. Beim Stehen sammelt sich das »Cetylguajacyl« oben auf an, welches sich nach starker Abkühlung dann entfernen und durch teilweise Verflüssigung reinigen läßt. Engl. Pat. Nr. 16349 von L. H. Cress in Fremont, Ohio².

Veratrol. R. Pschorr und M. Silberbach³ erhielten durch Destillation von Guajakol mit Bleioxyd Veratrol. Verff. nehmen an, daß die Veratrolbildung, d. h. die Methylierung des Guajakols auf Kosten des Ausgangsmaterials geschehen ist, welches zu Brenzkatechin zurückgebildet wurde und als Bleisalz bei der Destillation verkohlte. Guajakolblei und Guajakolnatrium gaben für sich erhitzt ebenfalls Veratrol.

Eugenolum jodatum. An Stelle von Jodthymol (Aristol) wird als kräftigeres Desinfizien bei syphilitischen Wunden, Hauttuberkulose, Krebs, von E. Liotard⁴ das Jodeugenol empfohlen. Zu seiner Darstellung gab Verff. folgende Vorschrift: Jod 60,0, Kaljodat. 80,0, Aq. destill. ad 300 ccm werden gelöst und mit einer

1. Ztschr. d. Allg. österr. Ap.-V. 1904, 1870. 2. Chem.-Ztg. 1904, 1157. 3. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 2149. 4. D. Apoth.-Ztg. 1904, 187.

Lösung aus Eugenol 15,0, Liq. Natrii caust. 52,0, Aq. destill. ad 300 cem gemischt. Der entstandene rötliche Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen, darauf bei gelinder Wärme getrocknet. Das Jodeugenol bildet ein rötliches Pulver mit leichtem Eugenolgeruch, welches unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist, löslich in Äther, fetten Ölen und Natronlauge ist. Sein Schmelzpunkt wurde von Liotard konstant bei 78° gefunden, bei welcher Temperatur Joddämpfe entweichen.

Darstellung von Glykolsäuren des Pyrogallols und seiner Alkyläther. Man erhält die Glykolsäuren des Pyrogallols und seiner Alkyläther, indem man diese Substanzen in Gegenwart von Alkalien mit Monochloressigsäure behandelt. Beispielsweise werden molekulare Gewichtsmengen Pyragallol und Monochloressigsäure unter Zusatz der 2 Mol. Ätznatron entsprechenden Menge Natronlauge etwa 3 Stunden erhitzt, und zwar entweder am Rückflußkühler oder im offenen Gefäße unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Die erhaltene Lösung wird abgekühlt und mittels Salzsäure angesäuert. Die nach längerem Stehen auskristallisierende Monoglykolsäure wird abfiltriert und kann zur weiteren Reinigung nochmals aus Wasser umkristallisiert werden. Die Säure ist in kaltem Wasser, Äther und Benzol schwer löslich, leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft braun. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 153 bis 154°. Die Herstellung der Glykolsäuren des Pyrogallols und seiner Äther kann statt in wässriger Lösung auch in alkoholischer Lösung ausgeführt werden. Die erhaltenen Substanzen sollen in der Photographie, bei der Herstellung von Farbstoffen, sowie besonders als Arzneimittel Verwendung finden. In letzterer Beziehung kommt in Betracht, daß durch das vorliegende Verfahren eine weitgehende Entgiftung des Pyrogallols erreicht wird. D. R.-P. 155568. Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin¹.

Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Phloroglucintrimethyläther; von C. Mannich².

c. Alkohole, Aldehyde, Säuren und zugehörige Verbindungen.

Darstellung von Alkyläthern eines aromatischen Alkohols. D. R.-P. 154658 von Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld³. Läßt man auf Magnesiumhalogenbenzyl-Ätherdoppelverbindungen vom Schema $\text{Mg} < \overset{\text{Halogen}}{\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5}$ Äther die Halogenäther des Typus Halogen — $\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{R}$ einwirken, so erhält man wertvolle Riechstoffe darstellende Äther der aromatischen Reihe. So entsteht beispielsweise aus Magnesiumbenzylchloridäther und Monochlormethyläther ein farbloses Öl vom Siedepunkt 187—188°. Es besitzt einen intensiven, angenehmen aromatischen Geruch und

1. Apoth.-Ztg. 1904, 881.

2. Arch. d. Pharm. 1904, 501.

3. Apoth.-Ztg. 1904, 864.

besteht aus dem Methyläther des o-Toluylalkohols der Formel $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OCH}_3$, entstanden durch eine intramolekulare Verschiebung (Wanderung der CH_2 -Gruppe in den Benzolkern).

Darstellung acylierter Benzylaminderivate. Es wurde gefunden, daß bei der Einwirkung der Methylolamide ein- und mehrbasiger Säuren auf mono- und polyzyklische aromatische Verbindungen, wie Kohlenwasserstoffe, Phenole, Karbonsäuren, Sulfosäuren, Oxykarbonsäuren, acylierte Basen u. s. w., in Gegenwart von sauren Kondensationsmitteln oder Chlorzink u. s. w. acylierte Benzylamine oder deren Derivate entstehen. Nicht alle aromatischen Verbindungen liefern gleich gute Ausbeute an Benzylaminderivaten; so entsteht z. B. bei der Kondensation von Methylolbenzamid mit Benzoësäure in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure nur wenig Benzoylbenzylamin-*karbonsäure* und dagegen viel Methylendibenzamid. Die neuen Verbindungen können als Ausgangsprodukte für die Herstellung pharmazeutisch und photographisch verwendbarer Produkte dienen. Die Methylolamide werden durch Kondensation von Formaldehyd mit Säureamiden in Gegenwart basischer Verbindungen oder Säuren gewonnen. Methylolbenzamid ist eine in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Verbindung, sie kristallisiert leicht aus warmem Benzol, Chloroform oder Ligroin und schmilzt bei $104-106^\circ$. Methylolchloracetamid bildet, aus Aceton kristallisiert, Blättchen, die bei $97-99^\circ$ schmelzen. Dimethylsuccinamid wird in Form kleiner Kristallaggregate erhalten, die bei 158° unter Zersetzung schmelzen. Beispielsweise trägt man in die Lösung von 1 Teil p-Nitrophenol in 5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure unter Kühlung 1 Teil Methylolbenzamid ein und gießt die Reaktionsmasse nach 24—28 Stunden auf Eis, wobei die Benzoylverbindung des o-Oxy-m-nitrobenzylamins ausfällt. Die Verbindung scheidet sich aus alkoholischer Lösung in kleinen Kristallen vom Schmelzpunkt $217-218^\circ$ ab. Sie bildet sich aus den Komponenten auch bei einstündigem Erhitzen mit Chlorzink auf etwa 140° oder bei Verwendung von Alkohol und Salzsäure als Kondensationsmittel. Erhitzt man das o-Oxy-m-nitrobenzoylbenzylamin mit Mineralsäuren, z. B. konzentrierter Salzsäure, einige Stunden auf 120° , so zerfällt es in Benzoësäure und die Salze des o-Oxy-m-nitrobenzylamins. D. R.-P. 156 398. Dr. A. Einhorn, München¹.

Darstellung von Protokatechualdehyd mit Hilfe von Heliotropin. Man verfährt folgendermaßen: 40 Teile Heliotropin, 800 Teile Wasser, 20 Teile Salzsäure (techn.) werden $3\frac{1}{2}$ Stunden auf 5 Atm. Druck (150°) erhitzt. Es lassen sich so 20 Teile Protokatechualdehyd gewinnen; 17,2 Teile Heliotropin bleiben unverändert. Die Ausbeute an Aldehyd wächst, wenn Heliotropin in Gegenwart eines Lösungsmittels (wie z. B. Kohlenwasserstoffe, Alkohol) verwendet wird. Arbeitet man mit Bisulfit, so werden 14 kg desselben mit 10 kg Heliotropin und 140 Litern Wasser im Autoklaven er-

1. Apoth.-Ztg. 1904, 995.

hitzt, wobei das Bisulfit gleichzeitig das Heliotropin in Lösung hält. Unverändertes Heliotropin kann hierauf nach der Neutralisation durch Extraktion mittels Äthers entfernt werden, worauf in gleicher Weise nach dem Ansäuern der Lösung der Protokatechualdehyd gewonnen wird. Oder man fällt letzteren nach der Neutralisation mittels Bleisalze, die dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt werden. Franz. Pat. 344 837. Franz Fritzsche & Co.¹

Zur Darstellung von Protokatechualdehyd und Vanillin verfährt man nach einem franz. Patente von Verley² in folgender Weise: Man erhitzt 100 kg Isosafrol mit 60 kg Ätzkali und 100 kg Methylalkohol im Autoklaven mit Rührer 10 Stunden lang auf 160° C., destilliert den Alkohol ab, entfernt im Wasserdampfstrom unangegriffenes Safrol, neutralisiert den Rückstand mit einer Mineralsäure und destilliert das ausgeschiedene braune Öl im Vakuum (Sdp. 162–165° C. bei 15 mm, spez. Gew. 1,1224). Das entstandene Methoxyisoeugenol bildet bei Einwirkung von Ozon ein Additionsprodukt, das sofort unter Wärmeentwicklung und Bildung von Acetaldehyd in Methoxyvanillin übergeht. Letzteres entzieht man der Reaktionsmasse mit Bisulfit und behandelt es mit Soda. Dieser Aldehyd besitzt nur einen schwachen, wenig charakteristischen Geruch, ist in Wasser wenig löslich und verseift sich beim Erwärmen mit angesäuertem Wasser fast augenblicklich zu Protokatechualdehyd. Statt Methylalkohol kann man auch Äthyl-, Isobutyl- und Amylalkohol anwenden, wobei man natürlich die homologen Alkylverbindungen erhält. Die Oxydation kann auch statt mit Ozon mit Salzen desselben, mit Permanganat oder durch Elektrolyse geschehen. Den Schwefelsäureester des Methoxyisoeugenols erhält man durch Mischen von 2 Mol. Pyridin, 1 Mol. Chlorsulfonsäure und 1 Mol. Methoxyisoeugenol in Schwefelkohlenstoff. Dieser Ester eignet sich seiner Wasserlöslichkeit halber ganz besonders zur elektrolytischen Oxydation. Aus Methoxyisoeugenolnatrium erhält man mittels Benzylchlorides die Benzylverbindung, die bei der Oxydation Benzylmethoxyvanillin, beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren Benzylprotokatechualdehyd und daraus durch Methylierung Benzylvanillin bzw. Vanillin liefert.

Darstellung von Vanillin. Um Acetvanillin aus Acetisoeugenol darzustellen, läßt man geeignete Oxydationsmittel auf eine Lösung von Acetisoeugenol einwirken, welches bis zur Sättigung in dem Ester einer Fettsäure gelöst worden ist. Zur Oxydation benutzt man Chromsäurelösung. Das entstehende Acetvanillin wird abgeschieden und das Vanillin aus ihm frei gemacht. Amer. Pat. 754 164. R. N. Riddle, Uwachland, Pa.³

Oxydation des Vanillins durch das oxydierende Ferment von Pilzen und des arabischen Gummis; von R. Lerat⁴. Bourquelot⁵ machte die Beobachtung, daß Vanillinlösungen unter der Einwirkung

1. Chem.-Ztg. 1904, 1178.

2. Ebenda 1903, 816.

3. Chem.-Ztg.

1904, 827.

4. Journ. d. Pharm. et de Chim. 1904, 10.

5. Dies.

Bericht 1896, 535.

der Oxydase von Pilzen einen weißen krystallinischen Niederschlag abscheiden. Um festzustellen, welche Veränderung das Vanillin hierbei erleidet, hat der Verf. *Russula delicata* Fr. und *Russula foetens* Pers. mit der fünffachen Gewichtsmenge Chloroformwasser extrahiert und den filtrierten Auszug mit dem gleichen Volumen einer wässerigen Vanillinlösung (1 : 50) vermischt. Es schied sich bald ein Körper ab, der sich als das bereits früher von Tiemann beschriebene Dehydrodivanillin charakterisieren ließ. Dieselbe Verbindung wurde bei der Einwirkung einer kalt bereiteten Lösung von arabischem Gummi auf Vanillin gebildet.

Die Prüfung der Benzoësäure auf Zimtsäure empfiehlt Henrik Enell¹ folgendermaßen auszuführen: 0,2 g fein gepulverte Benzoësäure werden mit 5 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Permanganatlösung in einem weiten Reagensglase gemischt und das Glas verkorkt. Nach dem Verschwinden der roten Farbe füge man noch 5 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Permanganatlösung zu. Nach Entfärbung der Mischung stelle man sie ohne zu erwärmen unter öfterem Umschütteln bei Seite und öffne das Glas nach 15–30 Minuten. Auf die Weise ist durch den Geruch mit großer Schärfe ein Zusatz von 5% Zimtsäure zu erkennen. Macht man einen Vergleichsversuch mit reiner Benzoësäure, so kann man noch ziemlich deutlich den Geruch von Benzaldehyd bei Anwesenheit von 1% Zimtsäure in der Benzoësäure unterscheiden.

Die Prüfung der Benzoësäure, wie sie das D. A.-B. IV vorschreibt, gewährleistet nach Beobachtungen von Lefeldt² trotz wiederholter Änderung der Prüfungsmethode durch die Arzneibuchkommission noch immer nicht das Vorhandensein einer wirklich aus Siambenzoë sublimierten Säure. Man erhält vielmehr, wie Verf. experimentell nachgewiesen hat, auch durch Sublimation von Toluolbenzoësäure über wenig Benzoëharz ein Präparat, welches den Anforderungen des Arzneibuches vollkommen entspricht. Auch die von letzterem vorgeschriebene Prüfung auf Chlor, mit deren Hilfe Toluolbenzoësäure nachgewiesen werden soll, verfehlt ihren Zweck, weil bei dem sehr geringen Chlorgehalt der heute im Handel befindlichen Toluolbenzoësäure und der kleinen Menge Benzoësäure, mit welcher die Prüfung auf Chlor nach dem Deutschen Arzneibuch angestellt wird, auch eine sublimierte Benzoësäure, welche eine größere Menge künstlicher enthält, noch die Probe des Arzneibuches erfüllt. Immerhin könnte hier durch Normierung des Begriffes Opaleszenz im Arzneibuch schon einige Besserung geschaffen werden. Zweckmäßiger aber erscheint es Lefeldt, der Apotheker stellt die Benzoësäure in seinem Laboratorium selbst her, zumal doch erwiesen ist, daß dieselbe ihre Wirkung als Expektorans und Excitans lediglich dem ätherischen Öl und den empyreumatischen Zersetzungsprodukten verdankt, mit welchen die nach Vorschrift des Deutschen Arzneibuchs bereitete Säure imprägniert ist.

1. Pharm. Ztg. 1904, 272.

2. Pharm. Ztg. 1904, 703.

Über Stovain; von E. Fourneau¹. Durch Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf Dimethylamidoacetone erhält man das Äthylmethylamido-*propanol* oder Dimethylamidopentanol, dieses wird durch Benzoylchlorid in das Chlorhydrat des Benzoëssäureesters übergeführt, welches das Stovain vorstellt. Die Verbindung kristallisiert in kleinen glänzenden Lamellen vom Schmelzpunkt 175°, die sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Essigäther, weniger leicht in Aceton lösen. In den wässerigen Lösungen erzeugen die gebräuchlichen Alkaloidreagentien Niederschläge, die Reaktionen des Stovains sind beinahe mit denen des Cocains identisch. Es ist gegen Wärme ziemlich widerstandsfähig, seine Lösungen können ohne Schaden sterilisiert werden, sie erleiden bis zu einer Temperatur von 120° C. keine Zersetzung. Die toxische Wirkung des Stovains ist weit geringer als die des Cocains; es wirkt nicht wie das Cocain zusammenziehend auf die Gefäße, sondern vielmehr gefäßerweiternd, und aus diesem Grunde wird seine Anwendung vielfach weniger bedenklich sein, als die des Cocains.

Synthetisch gewonnene, wie Adrenalin wirkende Substanzen; von H. Meyer². Die pharmakologische Untersuchung des von Roser hergestellten Methylaminoorthodioxycetophenons ergab, daß es qualitativ genau die Wirkungen des Suprarenins besitzt, sowohl was die peripher angreifende Konstriktion der Gefäße nach intravenöser Injektion die Wirkung auf die platte Muskulatur (Iris), wie endlich auch die Hervorrufung von Diabetes betrifft. Es ergab sich ferner, daß eine Reihe homologer Verbindungen (Aminoketon, Methylaminoketon etc.) ebenfalls die gleichen Wirkungen auf den Kreislauf etc. besitzen.

Verfahren zur Darstellung von Methylenhippursäure. D. R.-P. 148 669 von Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin. Zur Darstellung von Methylenhippursäure, die medizinische Verwendung finden soll, läßt man gewöhnlichen oder polymeren Formaldehyd mit oder ohne Anwendung von Kondensationsmitteln auf Hippursäure einwirken. Man löst 100 Teile Hippursäure und 75 Teile Paraformaldehyd in 500 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, gießt nach 4tägigem Stehen auf Eis und filtriert ab. Den Filtrerrückstand verreibt man mit einer kalten Lösung von überschüssigem Natriumacetat, wodurch sich noch vorhandene Hippursäure löst. Methylenhippursäure löst sich schwer in Wasser, leichter in heißem Benzol und Petroläther und kristallisiert gut aus heißem Essigäther. Schmelzpunkt 151°.

Darstellung von Methylen-m-nitrohippursäure. Nach dem Hauptpatente No. 148 669 wird die therapeutisch wertvolle Methylenhippursäure durch Einwirkung von Formaldehyd auf Hippursäure hergestellt. In analoger Weise gelangt man zur Methylen-m-nitrohippursäure durch Einwirkung der üblichen Methylenierungsmittel auf die von Schwanert zuerst dargestellte m-Nitrohippursäure.

1. Journ. de Pharm. et de Chim. 1904, II, 108.
Wehschr. 1904, 1528.

2. Dtsch. med.

Beispielsweise werden 1000 g m-Nitrohippursäure mit 750 g Paraformaldehyd und 5000 g konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, bis Lösung eingetreten ist. Nach viertägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird die Mischung auf Eis gegossen und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Durch Umkristallisieren aus kochendem Alkohol wird das Reaktionsprodukt weiter gereinigt. Es stellt ein gelblichweißes Pulver vom Schmelzpunkt 165° dar, ist unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, löslich in heißem Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigäther. D. R.-P. 153 860. Zus. z. Pat. 148 669. Chemische Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering, Berlin.

Zum *Nachweis sehr kleiner Mengen Salicylsäure* empfiehlt Ph. Merl¹ in das abgehobene Äther- und Petroläthergemisch, welches zur Ausschüttlung diente, schmale, vorher mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung getränkte Filtrierpapierstreifen einzuhängen. In kurzer Zeit entstehen an den aus der Lösung ragenden Enden der Papierstreifen Zonen, deren violetter Farbenton rasch zunimmt.

Über die Eisenverbindungen der Salicylsäure; von L. Rosenthaler².

Nachweis von freier Salicylsäure in Wismutsalicylat; von William Lyon³. Den Nachweis von freier Salicylsäure in Wismutsalicylat läßt die englische Pharmakopöe dadurch führen, daß man den alkoholischen Auszug des Präparats mit verdünnter Eisenchloridlösung versetzt: eine Violettfärbung soll für die Gegenwart freier Salicylsäure beweisend sein. Nach den Erfahrungen des Verf. wird nun schon durch den Alkohol eine Zersetzung des Wismutsalicylats herbeigeführt, und man findet so freie Salicylsäure, ohne daß sie in dem ursprünglichen Präparat enthalten ist. Es wird empfohlen, den Alkohol durch Benzol zu ersetzen. Der Verf. führt die Reaktion in der Weise aus, daß er die auf einem kleinen Filter befindliche Substanz mit Benzol übergießt und das Filtrat über die in einem Reagensglase enthaltene verdünnte Eisenchloridlösung schichtet, was durch Neigen des Reagensglases und Herababfließenlassen des Benzols an der Glaswandung leicht gelingt: das Auftreten einer violetten Zone an der Berührungsschicht beider Flüssigkeiten kennzeichnet die freie Salicylsäure.

Dymal wurde von F. Zernik⁴ einer Untersuchung unterzogen. Verf. fand, daß dasselbe nicht reines salicylsaures Didym ist, sondern etwa 14 % salicylsaures Cerium enthält.

Enesol; von Coignet⁵. Mit dem Namen »Enesol« wird eine Verbindung bezeichnet, welche durch Einwirkung von 1 Molekül Methylarsinsäure — $(\text{CH}_3)_3\text{AsO}_2\text{H}_2$ — auf 1 Molekül basischen Quecksilbersalicylats entstehen und das »Quecksilbersalicylarsinat« vorstellen soll. Sie ist amorph, in Wasser ziemlich schwer (4 : 100)

1. Pharm. Praxis 1094, No. 2.
8. Pharm. Journ. 1904, 219.
médical 1904, Juni.

2. Arch. d. Pharm. 1904, 563.
4. Apoth.-Ztg. 1904, 324.

5. Lyon

löslich, die Lösung kann, ohne sich zu zersetzen, sterilisiert werden. Das Quecksilbersalicylarsinat gibt weder Arsen- noch Quecksilberreaktionen; Schwefelammonium sowie Jodkalium rufen in seinen Lösungen keinen Niederschlag hervor. Es enthält 38,46 % Hg und 14,4 % As. Infolge seiner chemischen Konstitution besitzt das Präparat nur schwach toxische Eigenschaften. Coignet hat dasselbe bei Erwachsenen in täglichen Dosen von 0,12 g angewendet; diese Menge entspricht 0,046 g metallischen Quecksilbers. Zwei Stunden nach der Darreichung war im Harn der Patienten Quecksilber nachweisbar; die Ausscheidung dauerte 24 Stunden an, um dann allmählich abzunehmen. Das Enesol verbindet die spezifische Quecksilberwirkung mit derjenigen des Arsens, ohne eine wesentliche Schädigung des Organismus hervorzurufen. Die Injizierung verursacht keine Schmerzen. Coignet benutzt dazu eine 3%ige Lösung, von der er 2 ccm in die Gesäßgegend injiziert. Nach 20 Einspritzungen läßt er eine Pause eintreten; je nach dem Zustande des Kranken wird dann von neuem begonnen. Die bisher erzielten Erfolge waren zufriedenstellend.

Darstellung von Acetylsalicylsäure und deren Estern. Man erhitzt zur Gewinnung von Acetylsalicylsäureverbindungen Natriumacetat und eine Salicylsäureverbindung mit einem aromatischen Sulfochlorid, z. B. p-Toluolsulfochlorid. Will man einen Ester der Acetylsalicylsäure erhalten, so erhitzt man Natriumacetat und einen Salicylsäureester mit dem aromatischen Sulfochlorid. Amerik. Pat. 749980. B. Balthazard¹.

Die Prüfung des Aspirins bezw. der Acetylsalicylsäure auf das Vorhandensein freier Salicylsäure ist nach O. Chorezki² sehr notwendig. Verf. hat im Handel Acetylsalicylsäure angetroffen, welche freie Salicylsäure enthielt. Dieselbe hinterließ beim Verbrennen auf dem Platinblech auch einen Rückstand.

Diastatische Spaltung des Salols; von Emm. Pozzi-Escot³. Verf. hat gefunden, daß die vegetabilischen Lipasen, welche die Ester der aliphatischen Fettsäuren sehr leicht verseifen, auf die Phenolester nur in sehr geringem Maße oder fast gänzlich einwirken.

Darstellung von Alkyloxyalkylidenestern der Salicylsäure. D. R.-P. 146849 von Farbenfabriken von vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. Läßt man α -Halogendialkyläther auf Salze der Salicylsäure einwirken, so gelangt man zu Alkyloxyalkylidenestern, die therapeutisch sehr wertvolle Verbindungen vorstellen und sich durch leichte Spaltbarkeit auszeichnen, sodaß im Organismus auch die Spaltungsprodukte in Wirkung treten können⁴.

Wismutprotokatechusäure. Die von Richard⁵ 1899 beschriebene, aus Wismutbrechweinstein und Protokatechusäurelösung erhaltene Hydrowismutprotokatechusäure, $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{O}_2)_2\text{Bi} \cdot \text{OH}$, läßt sich auch durch Einwirkung von Protokatechusäurelösung auf

1. Chem.-Ztg. 1904, 137.

2. Ebenda Rep. 171.

3. Compt.

rend. 136, 1146.

4. Pharm. Centralh. 1904, 534.

5. Bull. de la

Soc. de Chim. de Paris 31, 176; d. Chem. Centralbl. 1904, I, 880.

trocknes Wismutlaktat oder -subnitrat, leichter noch auf wasserhaltiges oder wasserfreies Wismutoxyd darstellen. Bei Verwendung von wasserhaltigem Wismutoxyd vollzieht sich die Reaktion bereits in der Kälte, bei Verwendung von wasserfreiem Oxyd dagegen erst bei Wasserbadtemperatur. Man wäscht das Produkt mit siedendem Wasser oder Alkohol und trocknet es bei 110° oder über Schwefelsäure. Es ist ein zitronengelbes, aus mikroskopischen Pyramiden bestehendes Pulver, zersetzt sich gegen 250° , ohne zu schmelzen, sp. Gew. bei $16^{\circ} = 2,82$, unlöslich in Wasser, Alkohol, den neutralen Lösungsmitteln und konzentrierter Essigsäure, leicht löslich in Mineralsäuren, siedendem Eisessig, ätzenden und kohlen-sauren Alkalien, wenig löslich in wässriger Protokatechusäure-lösung, färbt verdünnte Eisenchloridlösung langsam grün, dann blau, rötet in Gegenwart von Wasser Lackmuspapier. Aus der Lösung in Natron- bzw. Kalilauge fällt 95prozentiger Alkohol die Salze $C_7H_4O_5BiNa$ bzw. $C_7H_4O_5BiK$ in kristallinischer Form aus. Das korrespondierende Ammoniumsalz $C_7H_4O_5BiNH_4$ scheidet sich beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung ab. Durch Kochen der Wismutprotokatechusäure mit Anilin erhält man das Anilid $C_{13}H_{10}O_4NBi = C_6H_5NHCO \cdot C_6H_3 <O_2>Bi.OH$, ein graubraunes, amorphes Pulver, zersetzt sich gegen 190° , ohne zu schmelzen, spez. Gewicht bei $17^{\circ} 3,19$, unlöslich in den neutralen Lösungsmitteln, löslich in den Mineralsäuren und Alkalien, beständig gegen siedendes Wasser.

Natrium sulfobenzoicum von der Formel $Na_2C_7H_4SO_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$ stellte H. Wood¹ durch Kochen molekularer Mengen Natriumsulfophenylat und Natriumformiat in destilliertem Wasser und vorsichtiges Eindampfen dar. Dasselbe ist ungiftig und soll als innerliches Antiseptikum Anwendung finden.

Ein neuer Nachweis des Saccharins; von E. v. Maler². Die Schmidtsche Reaktion zum Nachweise von Saccharin beruht darauf, daß die Sulfogruppe durch Schmelzen des Saccharins mit Ätzkali durch eine Hydroxylgruppe ersetzt wird. Das sich dabei bildende salicylsäure Kalium wird durch Eisenchlorid nachgewiesen. Eine technische Unzulänglichkeit dieser Reaktion besteht aber darin, daß die Schmelztemperatur nur sehr wenig schwanken darf, weil sonst die Salicylsäure beeinflusst wird; auch macht die etwaige Anwesenheit von Salicylsäure im Untersuchungsobjekte die Reaktion hinfällig. Verf. schlägt daher vor, mit metallischem Kalium oder Natrium zu schmelzen, die, mit schwefelhaltigen organischen Stoffen geschmolzen, Alkalisulfide geben, welche mit Nitroprussidnatrium nachzuweisen sind.

Darstellung von Verbindungen aromatischer Amidokarbonsäureester mit Phenolsulfosäuren. Fügt man zu einer warmen wässrigen Lösung von 215 g wasserfreiem o-phenolsulfosauren Natrium in 2000 ccm Wasser eine Lösung von 200 g salzsaurem Anästhesin in 1000 ccm Wasser, so scheidet sich aus der klaren

1. Chem. and Drugg. 1904, Nr. 1250. 2. Farmaz. Journ. 1904, S. 1089.

Mischung beim Erkalten ein Haufwerk weißer, nadelförmiger Kristalle aus, welche bei 188—191° schmelzen. Durch Umkristallisieren aus wenig Alkohol erhöht sich der Schmelzpunkt auf 201—203°. Die Substanz ist schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, löslich in Aceton, sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Sie stellt das neutrale o-phenolsulfosaure Salz des Esters dar. D. R.-P. 147790. Dr. E. Ritsert, Frankfurt a. M.¹

Herstellung wässriger Lösungen aromatischer Amidokarbonsäureester. Zur Herstellung wässriger, reizloser, antiseptischer, stark anästhesierender Lösungen aromatischer Amidokarbonsäureester unter Anwendung von Phenolsulfosäuren trägt man entweder die Amidokarbonsäureester in die wässrigen Lösungen der freien Sulfosäuren oder ihre Salze in die wässrigen Lösungen der Natriumsalze der Sulfosäuren ein. Beispielsweise wird dem durch Behandeln von Phenol mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte in bekannter Weise dargestellten Gemenge von o- und p-Phenolsulfosäure nach Verdünnen mit Wasser zunächst durch Aether oder Benzolextraktion das unangegriffene Phenol entzogen. Durch Ueberführung in die Blei- oder Baryumsalze wird der Schwefelsäureüberschuß entfernt und schließlich eine wässrige Lösung der freien Phenolsulfosäuren erhalten, deren Gehalt man durch Titration bestimmen oder z. B. beim Durchgange durch die Baryumsalze unmittelbar aus der zur Wiederausfällung des Baryums aus der Lösung verbrauchten Schwefelsäuremenge berechnen kann. Eine so dargestellte Lösung von o- und p-Phenolsulfosäure wird durch weiteres Verdünnen z. B. auf einen Gehalt von 2 % gebracht und in der Kälte mit p-Amidobenzoessäureäthylester (Anästhesin) geschüttelt. Die nach dem Abfiltrieren des ungelöst Gebliebenen erhaltene Lösung kann ohne weiteres verwendet werden. D. R.-P. 151046. Dr. E. Ritsert, Frankfurt a. M.²

Darstellung von Verbindungen aromatischer Amidokarbonsäureester mit Benzolsulfosäuren. Es wurde gefunden, daß die Ester auch mit den Benzolsulfosäuren (z. B. p-Toluolsulfosäure, m-Benzoldisulfosäure) wohl charakterisierte Verbindungen eingehen, welche in gleicher Weise durch ihre Löslichkeit und ihre geringe Acidität sich für therapeutische Zwecke besonders geeignet erwiesen. Zur Darstellung dieser Verbindungen kann man die freien Komponenten oder deren Salze aufeinander wirken lassen. D. R.-Patent Nr. 150070 von Dr. Eduard Ritsert in Frankfurt a. M.³

Über das Anaesthesin; von A. Ammelburg⁴. Verf., hat Untersuchungen über die Eigenschaften des Anaesthesins, des p. Amidobenzoessäureäthylesters, angestellt. Als Identitätsreaktion empfiehlt er folgende: 0,1 g Anaesthesin löst man in 100 ccm. Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure und versetzt mit einigen Tropfen Natriumnitritlösung. In diese Diazolösung gibt man

1. Apoth.-Ztg. 1904, 14.

3. Pharm.-Ztg. 1904, 450.

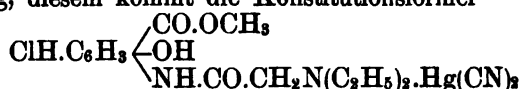
2. Apoth.-Ztg. 1904, 815.

4. Ber. d. D. pharm. Ges. 1904, 20.

eine kleine Menge einer alkalischen *p*-Naphtollösung, worauf sofort eine intensiv kirschrote Färbung mit einem Stich ins Blaue eintritt, die beim Ansäuern mit Salzsäure in Orange umschlägt. Während Anaesthesin in Natronlauge unlöslich ist, löst sich Orthoform darin.

Vergiftungserscheinungen durch Orthoformbehandlung treten nach G. Bardet¹ hauptsächlich bei Individuen auf, die auch sonst besondere Empfindlichkeit gegen Medikamente und gewisse Nahrungsmittel zeigen. Sie beruhen nach Ansicht des Verf. auf Zersetzung des Präparates, die besonders leicht in Salbenmischungen und dergl. eintritt. Man soll deshalb das Orthoform nur als reines Pulver oder in alkoholischer Lösung verwenden. In Kombinationen aber durch das nahe verwandte und bei etwas schwächerer Wirkung beständigere Anästhesin ersetzen.

Eine neue kristallinische Verbindung von Nirvanin und Quecksilbercyanid; von G. Denigès². Beim Zusammenbringen von Nirvanin (salzsaurem Diäthylglykokoll-*p*-amido-o-oxybenzoesäure-Methylester), Quecksilbercyanid und Natriumchlorid in wässriger Lösung, entsteht wie Verf. schon früher³ nachwies ein kristallinischer Niederschlag, diesem kommt die Konstitutionsformel



zu. Die Verbindung entsteht auch beim einfachen Vermischen konzentrierter Lösungen von Quecksilbercyanid und Nirvanin, ihre Bildung wird aber durch die Gegenwart von Natriumchlorid — namentlich in verdünnteren Lösungen — beschleunigt. Die Kristalle sind sehr beständig und lassen sich bei 100° C. ohne Veränderung oder Zersetzung trocknen. Sie sind in heißem Wasser leicht löslich, in kaltem Wasser lösen sie sich etwa im Verhältnis 1:100.

Farbenreaktion des Tyrosins. Als charakteristisch empfiehlt Mörner⁴ ein Reagens aus einer Mischung von 1 Vol. Formalin, 45 Vol. Wasser und 55 Vol. konzentrierter Schwefelsäure. Versetzt man einige Kubikzentimeter dieses haltbaren Reagens mit ein wenig Tyrosin in Substanz oder in Lösung und erhitzt bis zum Kochen, so entsteht eine schöne, langandauernde Grünfärbung.

Über den therapeutischen Wert des Pyrenols; von Fritz Loeb⁵. Das Pyrenol von Horowitz ist ein weißes, kristallinisches, leicht hygroskopisches Pulver von aromatischem Geruch und süßlichem, leicht prickelndem Geschmack. Es ist in Wasser 1:5 und Alkohol (1:10) löslich und soll seiner chemischen Zusammensetzung nach eine Verbindung von Salicylsäure, Benzoesäure und Thymol zu einem Natronsalz, dem Benzoylnatrium thymico-oxybenzoicum sein. Verfasser konstatierte als Hauptwirkung des Mittels 1. eine expektorierende, solvierende, 2. eine die Neubildung des Sekretes beschränkende, 3. eine auf den Husten sedative Wirkung bei

1. Les nouv. remèd. 20, 241; d. Biochem. Centralbl. 1904. 2. Bull. Soc. pharm. de Bordeaux 1904, 43, 162. 3. Dies. Bericht 1903, 272. 4. Ztschr. physiol. Chem. 1903, 86. 5. Berl. klin. Wchschr. 1904, 1086.

Asthma. Bei der Verabfolgung des Mittels empfehlen sich bei empfindlichen Personen Geschmackskorrigentien in Form von Sir. Rubi Jdaei, Sir Althaeae, Ol. Menth. pip., Liqu. Ammon. anis., kalter Milch.

Darstellung von Alkylestern der 3.4-Diaminobenzoesäure.

Alkylester der 3.4-Diaminobenzoesäure werden erhalten, indem man entweder die acidylierten 4 Aminobenzoesäureester nitriert und die Produkte nach Abspaltung der Acidylgruppe reduziert, oder indem man Acidyl-4-amino-3-nitrobenzoesäure der Esterifikation und der nach Abspaltung der Acidylgruppe vorzunehmenden Reduktion in beliebiger Reihenfolge unterwirft. Die erhaltenen Produkte sollen in der Therapie als ungiftiger Cocainersatz Anwendung finden. Durch die Einführung einer zweiten Aminogruppe in die Ester der p-Aminobenzoesäure wird sowohl die Wasserlöslichkeit der Ester wie auch ihre Basizität wesentlich gesteigert, während ihre anästhesierende Wirkung gleichzeitig erhalten bleibt. Die bisher verwendeten Aminobenzoesäureester dagegen zeigten bisher alle den Uebelstand, daß die freien Basen in Wasser kaum löslich sind, während ihre löslichen Salze stark sauer reagieren, was bei der Anwendung zur subkutanen Injektion sich störend erweist. D. R.-P. Nr. 151725 von Dr. E. Ritsert und Dr. W. Epstein in Frankfurt a. M.¹

Farbenreaktion einiger Gallusäurederivate; von Lemaire.²

Beim Zusammenbringen von Natriummetavanadat (2 ccm einer Lösung 5:1000) bzw. Ammoniummetavanadat (2 ccm einer Lösung 2:1000) mit Gallussäure und Derivaten derselben (je 2 cg) hat der Verfasser Farbenreaktionen erhalten, wie sie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich sind.

	<i>Natriummetavanadat</i>	<i>Ammoniummetavanadat</i>
	Färbung	Färbung
Gallussäure . . .	dunkel blaugrün	dunkel blaugrün
Tannin . . .	in der Kälte braun, beim Erwärmen grün	in der Kälte braun, beim Erwärmen grün
Airol . . .	schmutzig gelb, mit rotem Niederschlag; beim Erwärmen grünlich	grünlich gelb, ockergelb werdend; beim Erwärmen braun
Gallanol . . .	in der Kälte braun; beim Erwärmen dunkelgrün, dann blau werdend	in der Kälte gelb, beim Erwärmen blau
Tannigen . .	kalt braun, warm grün	kalt braun, warm grün
Tannalbin . .	"	"
Tannoform . .	grauviolett, dann dunkelgrün	bräunlich grün, "beim Erwärmen grünlich blau.

Über Wesen und Entstehung des Gallyltannoids (der sogen. Gallusgerbsäure); von H. Kunz-Krause.³

Zur Kenntnis und Wertbestimmung des Tannins; von C. Glücksmann.⁴ Verf. begründete ein Verfahren zur Wertbestimmung des Tannins auf dem von E. Merck zur Herstellung

1. Pharm. Ztg. 1904, 599. 2. Bull. Soc. Pharm. de Bordeaux, nach Répert. de Pharm. 1904, 211. 3. Vortrag geh. auf der Naturforschervers. zu Breslau 1904; Pharm. Centralh. 1904, 763. 4. Pharm. Post 1904, 429.

von Tannoform beschriebenen Verfahren. Etwa 2 g des Tannins werden in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung mit einer Mischung von 30 ccm starker Salzsäure und 15 ccm Formaldehydlösung versetzt und unter Umrühren auf etwa 15 ccm eingedampft. Der Rückstand wird mit etwa 250 ccm Wasser vermischt und der Niederschlag gesammelt mit Wasser ausgewaschen und bei einer 95° nicht übersteigenden Temperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. 100 Teile Tannin geben theoretisch 101,8 Teile Kondensationsprodukt. Verf. nennt die aus 100 Teile Tannin erhaltenen Teile Kondensationsprodukt die Formaldehydzahl des Tannins und fordert als Minimum 95.

Zur Bestimmung der *Gallusgerbsäure* neben *Gallussäure* empfiehlt P. Dreaper¹ eine Modifikation des von ihm früher bereits bekannt gegebenen Verfahrens, welches auf der Fällung mit Calcium- oder Baryum-Salzen und nachfolgendem Titrieren mit Kupfersulfatlösung beruht. Man braucht dazu eine Lösung von Kupfersulfat, von der 1 ccm = 0,05 CaO, ferner eine Lösung von je 50 g Ammonkarbonat und Natriumsulfit im Liter und schließlich eine Lösung von 20 g Bleizucker und 60 ccm Eisessig im Liter. Zur Ausführung der Bestimmung werden 50 ccm der etwa 1—1,5 prozentigen Gerbstofflösung nach dem Erhitzen mit einem Ueberschuß von Calciumkarbonat und Abkühlen mit Kupfersulfatlösung titriert. Als Indikator dient dickes Filtrierpapier, dessen Rückseite man mit Ferrocyankalium betupft hat. Das Ergebnis, in Gramin verbrauchten CuO ausgedrückt, gibt die Summe der Gerbsäure und Gallussäure an. Zu einer zweiten Menge von 50 ccm Gerbstofflösung gibt man 25 ccm des zweiten Reagens. Das bei der Titration gebildete Kupfertannat ist frei von Kupfergallat. Zur Tüpfelung ist die Ferrocyankaliumlösung stark essigsauer zu machen. Weitere 50 ccm werden dann mit 10 ccm der Bleizuckerlösung gefällt unter Zusatz von Baryumsulfat, gut geschüttelt, filtriert, das Filtrat durch etwas entwässertes Natriumsulfat entbleit, nochmals filtriert und 400 ccm des Filtrats wie die erste Probe nach Zusatz von Calciumkarbonat titriert, wodurch man die Menge der Gallussäure im Filtrat kennen lernt und durch Differenz die Gerbsäure. Diese Bestimmung kann mit der vorhergehenden Bestimmung der Gallussäure übereinstimmen, aber auch abweichen, wodurch ein Mittel gegeben ist, die in der Ammonsalzlösung lösliche Gerbsäure zu schätzen. Bei Verwendung reiner Säuren stimmen die Ergebnisse der Ammoniumkarbonatfällung und der Bleifällung überein.

Tannochrom. Von J. W. Frieser.² Tannochrom, auch *Chromum oxydatum bitannicum resorcinatum* genannt, ist eine Verbindung, die aus $\frac{1}{4}$ Teil Chromoxyd, 1 Teil Tannin und 2 Teilen Resorcin besteht. Sie wird von G. Hell & Co. in Troppau hergestellt. In den Handel kommt das Präparat als *Tannochromum liquidum*, eine 50%ige Flüssigkeit, und als Tanno-

1. Chem. News 90, 111; d. Chem. Centralbl. 1904, II 1348. 2. Pharm. Centralh. 1904, 262.

chromum siccum. Das letztere eignet sich in Folge seiner desinfizierenden und bakterientötenden sowie anstrocknenden Eigenschaften besonders zu Wundverbänden, wobei ihm seine Geruchlosigkeit wie auch seine milde und schmerzlose Wirksamkeit zu statten kommt. Angewendet wurde es als Pulver mit nachfolgendem 5–10%igem Salbenverband. Mit 20–30%igen Lösungen wurden Wucherungen der Schleimhäute geätzt usw.

Turicin. Turicin ist ein Antidiarrhoikum, das von Blattmann & Co.¹ in Wädenswil (Schweiz) in den Handel gebracht wird und aus einer chemischen Verbindung von Gerbsäure und Glutenin besteht. Es ist ein feines fleischfarbendes Pulver ohne besonderen Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren, löslich in verdünnten Alkalien und in Ammoniak, und zwar bei starker Verdünnung mit rosenroter Farbe, konzentriert blutrot bis orangefarben. Die Widerstandskraft des Turicins gegen Magensaft ist sehr groß, es wird erst im alkalischen Darmtraktus gespalten. Das Reinpräparat kommt vorwiegend bei Erwachsenen zur Anwendung und zwar bei akutem Darmkatarrh. Für Kinder wird eine Mischung aus 20% Turicin, 70% reinem, leicht verdaulichem Pflanzenprotein (Aleuronat) und etwas Amylum zur Bindung sowie Geschmackzusätzen hergestellt, die als *Kinder-Turicin* bezeichnet wird. Dieses wird namentlich bei Säuglingen gebraucht, aber auch bei Erkrankungen älterer Kinder ist es ein gutes Hausmittel.

Über Hetol; von H. Reinhardt.² Zur Identifizierung des Hetols dient 1. die Bestimmung des Schmelzpunktes der abgeschiedenen Zimtsäure (133–134°); 2. die Ueberführung der Säure in Schwefelkohlenstoff oder Aether in das Dibromid $C_6H_5CHBr-CHBr.COOH$, das beim anhaltenden Kochen mit Wasser hauptsächlich in CO , HBr , Bromstyrol und Phenylbrommilchsäure zerfällt; 3. die vorsichtige Oxydation der Säure mittelst Kaliumpermanganat zu Benzaldehyd; 4. die Ueberführung in das schwer lösliche charakteristische Kalksalz durch Umsetzen mit Chlorcalcium; 5. die Ueberführung in das unlösliche, gelb gefärbte Eisenoxysalz mittelst Eisenchlorid. Die Reinheit des Hetols prüft man am einfachsten durch Schmelzpunktbestimmung der Säure. Auf Benzoessäure wird untersucht, indem man das Hetol, in ca. 10 Teilen heißem Wasser gelöst, mit möglichst wenig Chlorcalcium in das Kalksalz überführt, 24 Stunden bei etwa 30° stehen läßt, dann absaugt und aus der Mutterlauge die Säure fällt, deren Schmelzpunkt bestimmt wird. Bei Herstellung von Lösungen ist besonders darauf zu achten, daß in diese keine Kalksalze kommen. Bei Verwendung von physiologischer Kochsalzlösung zu Hetollösungen muß chemisch reines kalkfreies Salz genommen werden. Eine vorsichtige Aufbewahrung des Hetols ist nicht nötig.

1. Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 1904, 435.
pharm. Ges. 1904, 80.

2. Ber. d. d.

Konstitution des Phenolphthaleins. Green und Perkin¹ fanden, daß eine durch überschüssiges Aetzkalkali entfärbte Phenolphthaleinlösung gänzlich neutralisiert werden kann, ohne jede Wiederkehr der Farbe, durch sorgfältige Titration bei niedriger Temperatur mit verdünnter Essigsäure. Wenn jedoch die farblose neutrale Lösung gekocht wird, so kehrt die rote Farbe in ihrer vollen Stärke wieder, während zu gleicher Zeit die Lösung alkalisch wird. Wenn die Lösung angesäuert und entweder einige Zeit stehen gelassen oder erhitzt wird, so tritt ein Niederschlag von freiem Phenolphthalein auf, welcher sich auch in wässerigen Alkalien zu einer roten Lösung auflöst. Der Punkt, bei welchem bei der Titration mit Essigsäure Neutralität eintritt, entspricht dem Auftreten des Carbinolcarbonsäuresalzes $C_6H_4(CO_2M) \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot OH)_2$ in der Lösung. Diese Beobachtungen stimmen nicht mit der Hypothese von der elektrolitischen Dissoziation überein, werden aber einfach durch die Chinontheorie erklärt, wenn die Farbenänderungen einem Wechsel des Typus von einer chinonartigen Form in eine benzolartige und umgekehrt zugeschrieben werden, der von einer Hydratation und einer Dehydratation abhängt.

d. Aminbasen.

Über Fluorhydrate einiger Anilide und Aniline; von Weinland.²

Ein neues Quecksilbersalz zur Heilung der Syphilis, Hydrargyrum anilinicum; von N. P. Fedschenko.³ Verf. berichtet über die Anwendung von Hydrargyrum anilinicum bei der Behandlung syphilitischer Wunden alter Stadien. Das Präparat ist in dem Laboratorium von W. K. Ferrein in Moskau vom Magister Lenardson dargestellt worden (über die Darstellungsmethode wird nichts berichtet). Es ist ein lockeres, weißes, in Wasser unlösliches, geruch- und geschmackloses Pulver, besteht aus mikroskopisch feinen Nadeln, hat die Formel $Hg(C_6H_4NH_2)_2$, enthält 52,1% Quecksilber, ist somit höherprozentig als das Hydrargyrum benzoicum oxydatum. Die Anwendung geschah in verschiedener Form: mit Vaselineöl verrieben zu Injektionen in die Muskeln, mit Salbenkörpern zu 30–35% vereinigt als Einreibung oder auch als schwache Salbe zu $\frac{1}{2}$ –2–3% zum Auflegen auf Wunden und Schorfe, als Pflaster an Stelle des gewöhnlichen Merkurialpflasters, endlich innerlich zu etwa $\frac{1}{4}$ Gran 3–4 mal täglich in Form von Pillen. Für die Dispensierung werden Rezepte angegeben. Die erzielten Resultate waren sehr befriedigend, besonders die intermuskularen Injektionen und die innerliche Anwendung.

Über die Reinheit des Antifebrins; von W. Vaubel.⁴ Verf. beobachtete bei der Untersuchung von Acetanilid das Vorhandensein von Acetoluididen, denen nach seiner Ansicht vielleicht schwere Nebenerscheinungen bei ihrer Verwendung zuzuschreiben sind.

1. Chem.-Ztg. 1904, 325. 2. Vortrag geh. auf der Naturforschervers. zu Breslau 1904, Apoth.-Ztg. 1904, 752. 3. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 136.
4. Pharm. Ztg. 1904, 523.

Zur Unterscheidung von Acetanilid und Phenacetin kocht man nach Fulmer¹ etwa 0,1 g der zu prüfenden Substanz eine Minute lang mit 1 ccm konc. Salzsäure, verdünnt dann mit 10 ccm Wasser, filtriert von dem etwa gebildeten Niederschlage ab und gibt zu dem Filtrat 3 Tropfen einer 3%igen Chromsäurelösung. Reines Phenacetin gibt dann eine beständige rubinrote Färbung, reines Acetanilid färbt erst gelb, dann grüngelb bis grün. Nach einiger Zeit scheiden sich grüne Flocken aus. Sind beide Substanzen nebeneinander, so bleibt die Flüssigkeit über den grünen Flocken durch das Phenacetin rot gefärbt. Bei Anwesenheit von sehr wenig Acetanilid färbt sich die Flüssigkeit nicht rubinrot, sondern erst violett.

Über das *Maretin* und seine antipyretischen Wirkungen; von J. Barjansky.² Unter dem Namen »Maretin« bringen die Elberfelder Farbenfabriken ein Präparat in den Handel, welches sie als »entgiftetes Antifebrin« bezeichnen und als wirksames antithermisches Mittel, namentlich gegen das Fieber der Phthisiker empfehlen. Es handelt sich hierbei um ein methyliertes Acetanilid, in dem die Acetylgruppe durch die Gruppe $\text{NH} \cdot \text{CONH}_2$ ersetzt ist. In dieser letzteren Gruppe befindet sich der Harnstoffkomplex in fester Bindung, daß eine Anilinabspaltung nicht stattfindet. Es stellt weiße, glänzende, geschmacklose Kristalle dar, die in 1050 Teilen Wasser löslich, in Äther fast unlöslich, in Chloroform und Aceton sehr schwer löslich sind, 95 Teile Alkohol von 15° lösen 1 Teil Maretin. Es schmilzt bei 183–184°, bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Abgabe von Ammoniak. Die wässrige Lösung reduziert bei gelindem Erwärmen Silbernitrat. Die therapeutischen Versuche zeigten, daß das Maretin zu derjenigen Gruppe antipyretischer Mittel gehört, die mit Sicherheit die Temperatur herabsetzen. Dieses geschieht langsam, nicht so schroff wie beim Pyramidon. Man gibt am besten 0,2 g in Pulverform und zwar je ein Pulver vor- und nachmittags. Erheblich schädliche Nebenwirkungen wurden nicht bemerkt, nur in einem Falle wurden bald vorübergehende Kollapserscheinungen beobachtet. Bisweilen treten im Gefolge des Temperaturabfalles mehr oder weniger starke Schweißbildungen auf. Kombinationen mit Agaricin führten zu durchaus guten Ergebnissen, die Erfahrungen sind aber noch nicht zahlreich genug, um die Empfehlung solcher Zusammensetzung zu rechtfertigen.

J. Tröger und W. Hille³ berichteten über einen neuen sehr empfindlichen Indikator aus *m*-Toluidin. Zur Darstellung desselben wird *m*-Toluidin in schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung diazotiert und in die gut gekühlte Diazolösung schwellige Säure eingeleitet oder mit wässriger schwelliger Säure versetzt. Es erfolgt sehr bald eine Rotfärbung und schliesslich eine stark voluminöse Abscheidung eines roten Körpers. Derselbe wird durch Auskochen mit Wasser gereinigt, dann mit einer warmen, konzen-

1. Mercks Rep. 1904 Febr. 2. Berl. klin. Wchschr. 1904, 607.
3. Journ. f. prakt. Chem. 1903, 68, 297.

trierten wässerigen Lösung von Kaliumacetat übergossen und eventuell durch ganz gelindes Erwärmen die Umsetzung vollendet. Es entsteht dann das Kaliumsalz des roten Körpers — einer Sulfosäure von der Zusammensetzung $C_7H_6 < \overset{N}{SO_3}H = N.C_7H_5(NH_2)_2$ — in dunkelgelben Krystallen, aus welchen sich die in rubinroten Nadeln krystallisierende Sulfosäure abscheiden läßt. In den Alkalisalzen dieser Sulfosäure liegt ein höchst empfindlicher Indikator vor, der in seinen Eigenschaften dem bekannten Helianthin gleicht, an Empfindlichkeit dieses aber noch übertrifft.

Über Aethylsulfonderivate des p.Phenetidins und deren pharmakologische Bedeutung; von W. Autenrieth und R. Bernheim.¹

Neue Reaktionen des Phenacetins und Acetanilids; von Et. Barral.² 1. Phosphomolybdänsäure erzeugt in wässerigen Phenacetinlösungen einen gelben Niederschlag, der sich — zum Unterschiede von Acetanilid — beim Erwärmen nicht auflöst. 2. Mandelins Reagens (eine Lösung von Ammoniumvanadat in reiner Schwefelsäure 1:200) ruft in Phenacetinlösungen eine olivengrüne Färbung hervor, die beim Erwärmen braun und schließlich schwarz wird, während dasselbe in Lösungen von Acetanilid eine Rotfärbung hervorruft, die alsbald in ein Grünlichbraun übergeht. 3. Erwärmt man Phenacetinlösungen mit Natriumpersulfat, so tritt eine Gelbfärbung auf, die bei weiterem Erwärmen in Orange übergeht. 4. Erhitzt man einige Phenacetinkrystalle mit Bromwasser, so werden dieselben rosenrot gefärbt, während die Flüssigkeit eine orangegelbe Färbung annimmt; allmählich scheidet sich ein brauner Niederschlag ab. 5. Millons Reagens färbt sich beim Erwärmen mit Phenacetin gelb, dann rot, schließlich entsteht ein gelber Niederschlag.

„Über die gegenseitige Verdrängung der Hydrazinreste in Hydrazonen und Osazonen“; von E. Votoček und R. Vondráček.³ Wenn man Hydrazone oder Osazone mit einem Überschuss eines aromatischen Hydrazins, z. B. in essigsaurer Lösung, zusammenbringt, so erfolgt Bildung neuer Hydrazone unter Verdrängung des ursprünglichen Hydrazinrestes. Verff. konnten dabei z. B. in dem Falle des gemischten Osazons aus Glukosazon und Methylphenylhydrazinacetat das Auftreten von zwei isomeren Osazonen beobachten, die ja auch aus theoretischen Gründen leicht entstehen müssen.

Über die Einwirkung von Benzylphenylhydrazin auf Zucker; von R. Ofner.⁴ Neuberg hatte festgestellt, daß nur Ketosen mit sekundären Hydrazinen Osazone liefern. Verff. hat nun gefunden, daß dies nicht richtig ist. Das käufliche Benzylphenylhydrazin enthält stets auch Phenylhydrazin und die Osazone, welche man mit seiner Hilfe darstellen kann, sind gemischte Phenyl-benzylphenyl-osazone. Diese gemischten Osazone entstehen

1. Arch. d. Pharmaz. 1904, 579. 2. Jouru. Pharm. et Chim. 1904, 237.
3. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 3848. 4. ebenda 2623.

nun keineswegs nur aus Ketosen, sondern auch aus Aldosen und zwar erhält man dasselbe Osazon 1. aus Fruktose und käuflichen Benzylphenylhydrazin; 2. aus Fruktose und reinem Benzylphenylhydrazin nach Zusatz von Phenylhydrazin; 3. aus Glucose und käuflichem Benzylphenylhydrazin und 4. aus Phenylglukosazon und reinem Benzylphenylhydrazin.

Als Reagens auf Aldehyde und Ketone empfiehlt H. Behrens¹ das *p*-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat, dasselbe bildet hellbräunliche bis orangerote Blättchen, die in Wasser und Weingeist löslich sind. Die freie Base besteht aus orangeroten Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 157°. Sie lösen sich in Weingeist, besonders beim Erwärmen, dagegen in Wasser fast gar nicht. Als Reagens benutzt man eine wässrige Lösung von Paranitrophenylhydrazinchlorhydrat, die nötigenfalls durch ein Tröpfchen Essigsäure geklärt wird. Natriumacetat ist nicht angebracht, da sich sonst die freie Base in blätterigen Kristallen abscheidet. Mit diesem Reagens geben eine Reihe von Aldehyden gut kristallisierende Nadeln oder Prismen, Nitrophenylhydrazone, die sich durch Gestalt, Größe und Farbe unterscheiden. Mit Akrolein erhält man orange-farbige, aus Nadeln zusammengesetzte Sternchen (150 μ) oder vereinzelte Nadeln. Praktisch verwerten läßt sich diese Reaktion zum Nachweis von Glycerin. Zu diesem Zwecke setzt man kurz vor dem Ende des Abdampfens der Glycerinlösung Kaliumbisulfat und ein Bäschchen langfaserigen Asbest zu. Alsdann kann man die Mischung, ohne daß Schäumen und Spritzen eintritt, in einem Reagensglase erhitzen und so das Akrolein abtreiben. Dieses verwendet man zu der oben angegebenen Reaktion. Verwendung findet das Reagens auch zum Aceton-Nachweis in denaturiertem Spiritus. Hierzu muß der bei der Destillation des Spiritus erhaltene erste Vorlauf verwendet werden. Aceton bildet mit dem Reagens bei langsamer Abscheidung Stäbchen mit schief angesetzten Endflächen, die sich von den dünnen spitzigen Nadeln der entsprechenden Aldehydverbindung leicht unterscheiden lassen.

Eine Reaktion des Kryogenius; von G. Patein². Versetzt man eine Lösung von 1,0 g Kryogenin in möglichst wenig Weingeist (von 90°) mit 1 ccm 40%iger Formaldehydlösung, so wird nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von 2 bis 3 Tropfen Salzsäure das Kryogenin quantitativ in Form eines weißen Pulvers abgeschieden. Über die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes behält sich Verf. weitere Mitteilungen vor. Der gebildete Körper ist unlöslich in Wasser, löst sich sehr wenig in Alkohol, Aether und Chloroform und beginnt bei 205° unter Veränderung der Farbe zu schmelzen. Die Reaktion erscheint geeignet zur quantitativen Bestimmung des Kryogenins, namentlich im Harn; zum qualitativen Nachweis im Harn wird jedoch die Anwendung von Fehlingscher Lösung empfohlen, die in Kryogeninlösungen bei gewöhnlicher

1. E. Merck, Darmstadt, Bericht über das Jahr 1903.
Pharm. et Chim. 1903, 18, 593.

2. Journ. de

Temperatur eine Grünfärbung hervorruft und beim Sieden reduziert wird.

Neue Reaktionen des Kryogenins; von Gaston Pégurier¹. Den bereits bekannten Reaktionen des »Kryogenin« genannten Metabenzamidosemikarbazids² fügt der Verfasser die folgenden neuen hinzu: 1. Kryogenin gibt mit Kaliumpermanganat eine kastanienbraune Färbung. 2. Erhitzt man in einem Reagensglase über freier Flamme einige Kryogeninkrystalle, so nehmen sie eine schwarzbraune Farbe an, gleichzeitig entwickeln sich stark ammoniakalisch riechende, rotes befeuchtetes Lackmuspapier bläuernde Dämpfe. 4. Verreibt man auf einem Uhrglase mittels eines Glasstäbchens einige Krystalle von Kryogenin mit einem Tropfen Schwefelsäure und einem Tropfen Kaliumdichromatlösung, so entsteht sofort eine prachtvolle granatrote Färbung.

Über Metaphenylendiamin als Antidiarrhoikum; von Unverricht³. Auf Veranlassung von Reidemeister hat Verf. das Metaphenylendiaminum hydrochloricum bei Durchfällen versucht und gefunden, daß es tatsächlich in vielen Fällen eine ganz auffällige Wirkung auf die Entleerungen äußert. Bei kleinen Kindern in Gaben von 0,01, bei Erwachsenen von 0,1 dreimal täglich, bei älteren Kindern in Gaben, welche zwischen diesen liegen, übte es eine stopfende Wirkung aus, wobei bei den Kranken eine auffällige Braunfärbung des Urins sich zeigte.

II. Verbindungen mit mehreren Benzolkernen.

Die Prüfung des Benzonaphthols hat sich nach Alpers⁴ vornehmlich auf die Feststellung der Identität zu erstrecken, da Unterschiebungen von Gemengen aus Naphthalin und Benzoesäure sowie Naphthol und Benzoesäure im Handel vorgekommen sind. Zu dem Zwecke wurden vom Verfasser einige wichtige Reaktionen angegeben. Auf freies Naphthol prüft man durch Erhitzen einer Chloroformlösung mit Ätzkali, wobei keine Färbung eintreten darf. Freie Benzoesäure erkennt man durch die reichlichere Löslichkeit des Präparates in kaltem Alkohol, Naphthalin durch den Geruch. Nach Klut ist das beste Kriterium für die Reinheit des Benzonaphthols dessen Schmelzpunkt, der bei 110° liegen soll.

Exodin, ein neues Abführmittel; von W. Epstein⁵. Das unter dem Namen Exodin von der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin vertriebene Präparat ist ein Oxyanthrachinonderivat und steht als solches dem Emodin und Purgatin nahe. Es ist ein Diacetylrufigallussäuretetramethyläther, ein gelbes Pulver, das bei etwa 180–190° schmilzt, in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich, geruch- und geschmacklos ist. Kinder erhalten 0,5 g, bei Erwachsenen genügen 1 bis 1,5 g, um innerhalb 8–12 Stunden breiige Stuhlentleerungen zu bewirken.

1. Répert. de Pharm. 1904, 488. 2. Dies. Bericht 1903, 279. 3. Münch. med. Wchschr. 1904, 1225. 4. Pharm. Ztg. 1904, 600. 5. Dtsch. med. Wchschr. 1904, 12.

Das Mittel wird, in Wasser aufgeschwemmt, verabfolgt! — Rufigallussäure, Rufigallussäuretetramethyläther und auch die Acetyl-rufigallussäure, in der gleichen Dosis angewandt, entwickeln entweder gar keine oder eine solche Wirkung, daß sie als Effekt eines Abführmittels nicht angesehen werden konnte.

Exodin wurde von F. Zernik¹ nicht als Diacetylrufigallussäuretetramethyläther vom Schmelzpunkt 180 bis 190°, sondern als ein Gemisch aus Rufigallussäurepentamethyläther und Diacetylrufigallussäuretetramethyläther befunden. Letzterer hat den Schmelzpunkt 262°. Nach den angestellten Versuchen ist die abführende Wirkung dem ersteren Äther zuzuschreiben, während die beiden anderen wirkungslos zu sein scheinen.

Acidylderivate von Rufigallussäureestern und deren Darstellung. Die neuen Produkte, Acidylderivate von Rufigallussäurealkylestern, sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, geschmacklos, besitzen eine gelbe oder bräunliche Farbe und üben eine abführende Wirkung aus. Um diese Abführmittel zu erhalten, läßt man ein acidylierend wirkendes Reagens auf Rufigallussäureester einwirken und scheidet das Reaktionsprodukt ab. Amer. Pat. 751 216. K. Stephan und F. Kaiser, übertragen auf die Chemische Fabrik vorm. E. Schering, Berlin².

Die Konstitution der Chrysophansäure und des Emodins; von D. Jowett und C. E. Potter³. Verff. fanden, daß die Chrysophansäure wie früher von Heese vorgeschlagene, als 5. 8 Dihydroxy 1 Methylanthrachinon und Emodin als 2. 5. 8 oder 3. 5. 8 Trihydroxy 1 Methylanthrachinon angenommen werden müssen.

3. Heterocyklische Verbindungen.

Über Urotropin, Methylenzitronensäure und methylenzitronensaures Urotropin (Helmitol [Bayer]. Neuurotropin [Schering]); von A. Nicolaier⁴. Das methylenzitronensaure (anhydromethylenzitronensaure) Urotropin, das als Helmitol (Bayer) und Neu-Urotropin (Schering) in den Handel gebracht wird, ist, wie auf Grund eigener und fremder Untersuchungen dargelegt wird, im bakteriologischen Experiment dem Urotropin nicht überlegen. Nach den klinischen Erfahrungen ist es bei denjenigen Erkrankungen wirksam, bei denen sich auch das Urotropin als Heilmittel bewährt hat; es verdankt seinen therapeutischen Effekt nur seinem Gehalt an Urotropin und zeigt insbesondere bei den bakteriellen Erkrankungen der Harnwege keine Überlegenheit gegenüber dem Urotropin, vor dem es auch sonst keine Vorzüge hat. Die Behandlung mit methylenzitronensaurem Urotropin ist aber mindestens doppelt so teuer, wie die mit Urotropin. Das methylenzitronensaure Urotropin (Helmitol, Neu-Urotropin) ist also nicht, wie angegeben ist, ein verbessertes und in seiner Wirkung verstärktes Urotropin, sondern es ist ein verteuertes Urotropin.

1. Apoth.-Ztg. 1904, 598. 2. Chem.-Ztg. 1904, 191. 3. Proc. Chem. Soc. 1903, 220. 4. Dtsch. Arch. f. klin. Med. 81, 181.

Zur Charakteristik und Prüfung des Hetralins (Resorcin-Hexamethylenetetramin $C_6H_6C_2 \cdot C_6H_{12}N_4$) empfiehlt Zernik¹ auf Grund eingehender Untersuchungen des Präparates folgende Fassung: Farblose Kristallnadeln von süßem Geschmack und kreosotartigem Geruch, in etwa 14 T. kaltem und in 4 T. heißem Wasser löslich, schwer löslich in Alkohol und in Chloroform, sehr schwer löslich in Äther. Aus der wässerigen Lösung (1 + 19) fällt Bleiessig einen weißen Niederschlag aus. Beim vorsichtigen Erwärmen von 0,1 g Hetralin mit 3 ccm Natronlauge und 3 Tropfen Chloroform färbt sich die Flüssigkeit intensiv rot. Beim Kochen von 2 ccm der wässerigen Lösung (1 + 19) mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure tritt der stechende Geruch nach Formaldehyd auf; auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge und erneutes Erhitzen entweicht Ammoniak und die Flüssigkeit färbt sich rot. Die mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung von 0,5 g Hetralin in 15 ccm Wasser werde dreimal mit je 10 ccm Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers sollen 0,22 g trocknes Resorcin hinterbleiben. Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Zur quantitativen Bestimmung des Antipyrins in Lösungen fällt man dasselbe mit überschüssiger Pikrinsäure und titriert letztere mit Natronlauge und Phenolphthalein zurück. Dabei bildet sich nach P. Lemaire² eine in Wasser unlösliche Verbindung aus je 1 Mol. Antipyrin und Pikrinsäure. Man mischt 5 ccm der zu prüfenden 5%igen Antipyrinlösung (= 0,25 g) mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ -Pikrinsäurelösung, schüttelt gut durch und filtriert. In 25 ccm des Filtrats wird dann mit $\frac{1}{10}$ -Natronlauge titriert bis zur Rotfärbung. Wenn dann n die Zahl der zur Bindung der überschüssigen Pikrinsäure angewendeten Kubikzentimeter Lauge bedeutet, so waren im ganzen $2n \times \frac{55}{25}$ ccm $\frac{1}{10}$ -Pikrinsäurelösung im Überschuß vorhanden, während vom Antipyrin (Mol.-Gew. 180) $(50 - 2n \times \frac{55}{25}) \times \frac{188}{20000}$ oder $(50 - n \times 4,4) \times 0,0094$ g in Reaktion getreten waren. Multipliziert man die gefundene Zahl mit 4, so ergibt sich die Menge Antipyrin, die in einem Gramm Versuchssubstanz vorhanden war. Man kann dann den Niederschlag von Antipyrinpikrat noch auf seinen Schmelzpunkt prüfen, wodurch eine Unterscheidung von Antipyrin und Isoantipyrin ermöglicht wird. Während nämlich die Schmelzpunkte dieser beiden Körper in reinem Zustande gleich sind, schmilzt das Pikrat des Antipyrins bei 187° und das des giftigen Isoantipyrins bei 168°.

Über den Nachweis der Nitrite durch Antipyrin; von C. Reichard³.

Zur Unterscheidung von Antipyrin und Salipyrin zog B. Miranda⁴ das Verhalten dieser beiden wichtigen Arzneimittel zu

1. Apoth.-Ztg. 1904, 863. 2. Rép. de Pharm. 1904, Nr. 11 d. Pharm. Ztg. 1904, 1080. 3. Chem.-Ztg. 1904, 339. 4. Rev. pharm. Mileu; d. Pharm. Ztg. 1904, 377.

Salpetersäure heran. Beide Substanzen zeigen die Eigentümlichkeit, daß sie in Kristallform mit etwas Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt, eine purpurrote Färbung geben. Fügt man nun dem so erhaltenen Produkt etwas Alkali (zur Neutralisation der Säure) zu und läßt dann etwas Schwefelsäure auftropfen, so bleibt bei Antipyrin die Färbung bestehen, während sie bei Salipyrin verschwindet. Dieselbe Reaktion kann man auch folgendermaßen ausführen: Man erhitzt mit Salpetersäure, fügt dann Wasser zu und schüttelt mit Chloroform; es bilden sich beim Stehen der Flüssigkeit zwei Schichten. Bei Antipyrin ist die untere, Chloroform enthaltende Schicht farblos, die obere purpurrot; bei Salipyrin ist das Chloroform rotviolett, das Wasser graugelblich gefärbt.

Neue Reaktionen für Antipyrin und Salophen; von G. M. Bérenger¹. Antipyrin gibt mit etwas unterchlorigsaurem Natrium geschüttelt binnen kurzem Bittermandelgeruch, mit Chlorwasser geschüttelt entsteht ein reichlicher weißer Niederschlag unter Verschwinden des Chlorgeruchs. Salophen gibt mit verdünnter Natronlauge gekocht und nach dem Abkochen mit Natriumhypochloritlösung versetzt zunächst eine schön grüne Färbung, die schließlich in Mahagonibraun übergeht. Wird die grüne oder braune Lösung mit Säure im Überschuß versetzt, so entsteht eine scharlachrote Färbung.

Calciumphosphat und Antipyrin. Fügt man Calciumphosphat zu einer Lösung von Antipyrin, so bildet sich nach Manseau² eine chemische Verbindung beider als ein weißes, leicht lösliches und gut kristallisierendes Pulver von der Formel: $(\text{PO}_4)_2\text{H}_4\text{Ca} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$. Die neue Verbindung zeigt alle Reaktionen des Antipyrins und des sekundären Calciumphosphates und soll medicinische Verwendung finden in den Fällen, wo eine gleichzeitige Verordnung beider Komponenten angezeigt erscheint.

Antipyrinum Coffeino-citricum. Nach R. Lochmann³ ist der in den Additamenta zur österreichischen Pharmakopöe verlangte Schmelzpunkt von 97° zu niedrig und zu scharf festgelegt, da für das Antipyrin selbst die Zahlen von 111 bis 115 gestattet werden; ferner ist das Präparat nicht neutral, sondern reagiert sauer. Bei 5 untersuchten Präparaten erhielt Verf. folgende Werte:

Schmelzpunkt	Reaktion	ccm 1/10-Normal-Lauge für 1 g	pCt. Citronensäure
108°	sauer	1,3	0,91
104°	"	1,2	0,84
108°	"	1,4	0,98
104°	"	1,4	0,98
108,5°	"	1,4	0,98

Auf Grund seiner Untersuchungen fordert Verf. von einer Neuauflage der österreich. Pharmakopöe, daß ein Schmelzpunkt von 104 bis 108 verlangt und die Reaktion als sauer bezeichnet wird, ferner eine Titration mit 1/10-Normal-Lauge in der Weise,

1. Pharm. Journ. 1904, 117.

2. Zeitschr. d. Allg. österr. Apoth.-

Ver. 1908, 1422.

3. Zeitschr. d. Allg. österr. Apoth.-Ver. 1908, 1419.

daß 1 g Antipyrin-Koffeincitrat nicht mehr als 1,4 ccm von dieser Lauge zur völligen Neutralisation verbrauchen darf.

Antipyrinum salicylicum. Die Bestimmung des Antipyrins und der Salicylsäure läßt sich am besten durch Titration der alkoholischen Lösung des Salipyrins mit $\frac{1}{10}$ -Normallauge ausführen, wodurch der Gehalt an Salicylsäure direkt und Antipyrin indirekt durch Differenz ermittelt wird. Auch durch Ausschüttlung kommt man zum Ziele. Schüttelt man zuerst aus alkalischer Lösung mit Äther aus, so erhält man nur Antipyrin; wird jetzt nach Entfernung des Antipyrins angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt, so geht die Salicylsäure in den Äther über¹.

Darstellung von Dimethyl- und Diäthylamidoantipyrin. Dimethyl- und Diäthyl-1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amido-5-pyrazolon entstehen, wenn man Halogenessigsäure oder Halogenpropionsäure auf 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amido-5-pyrazolon (Amidoantipyrin) einwirken läßt, wodurch Verbindungen von der Konstitution $C_{11}H_{11}N_2O \cdot N(CH_2COOH)_2$ und $C_{11}H_{11}N_2O \cdot N[CH(CH_3)COOH]_2$ erhalten werden, und danach aus diesen Verbindungen Kohlendioxyd abspaltet. Auch können die Diacet- und Dipropionsäurederivate des Amidoantipyrins zuerst durch eine Mineralsäure und Kochsalz abgeschieden und danach in die Dimethyl- und Diäthylverbindungen durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt oder durch Kochen mit einer Mineralsäure oder durch Erhitzen mit einer solchen unter Druck umgewandelt werden. Nach einer anderen Vorschrift werden 3 Mol. Amidoantipyrin mit 1 Mol. Halogenessigsäure oder Halogenpropionsäure allein erhitzt und das sich ergebende Amidoantipyrinhalogenid durch Kochsalz ausgefällt, bevor das Diacet- oder Dipropionderivat weiter behandelt wird, um Kohlendioxyd abzuspalten. Engl. Pat. Nr. 26353 von W. Majert in Berlin².

*Verfahren zur Darstellung einer Verbindung von 4-Dimethylamido-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon mit Butylchloralhydrat*³. Es wurde gefunden, daß das Butylchlorhydrat $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(OH)_2$ sich dem 4-Dimethylamido-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon gegenüber anders verhält als das Chloralhydrat, da es leicht eine schön kristallisierte Verbindung von der Formel $C_{17}H_{24}N_2O_3Cl_2$ liefert. Die Darstellung der Verbindung kann auf verschiedene Arten stattfinden, entweder indem man die Komponenten für sich zusammenschmilzt und die erhaltene Schmelze umkristallisiert oder indem man Butylchloralhydrat und 4-Dimethylamido-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon in Lösungen zusammen gibt, in welchen das Additionsprodukt schwer löslich ist. Durch klinische Untersuchungen wurde festgestellt, daß sich das Präparat durch therapeutische Eigenschaften auszeichnet, die den beiden Komponenten für sich nicht zukommen, und es ist hauptsächlich als schmerzstillendes, auf die Nerven des Gehirns beruhigend wir-

1) d. Pharm. Ztg. 1904, 82.

2) Chem.-Ztg. 1904, 364.

3) Pharm. Ztg. 1904, 568.

kendes Mittel wertvoll. D. R.-P. Nr. 150799 von Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.

Eucainum lacticum hat auf Veranlassung von Langgaard die Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering dargestellt. Das Eukainlaktat, das milchsaure Benzoyl-vinyldiacetonalkamin stellt ein weißes nicht hygroskopisches Pulver dar, das bei 155° schmilzt und sich leicht in Wasser löst. Die wässrige Lösung reagiert ganz schwach alkalisch. Nach Untersuchung von Katz ist das Eukainlaktat ein sehr gutes und überall anwendbares Anästhetikum¹

Zur quantitativen Trennung der Pyridinbasen von Ammoniak und von aliphatischen Aminen verfährt man nach Milbauer und Stanek² nach folgender Methode, welche darauf beruht, daß Ammoniak Karbonate zu bilden vermag, Pyridin mit Kohlensäure jedoch keine Salze bildet. 100 bis 200 ccm Ammoniakflüssigkeit werden mit ebensoviel Wasser verdünnt und in verdünnte, mit einigen Tropfen Patentblaulösung versetzte Schwefelsäure eingetragen. Die stark saure Lösung wird stark eingedampft, im Scheidetrichter mit einer genügenden Menge frisch bereiteter, karbonatfreier Natriumbikarbonatlösung und dem gleichen Volum Äther versetzt und im Schüttelapparat 10 bis 15 Minuten geschüttelt. Nach dem Abgießen der Ätherschicht wird frischer Äther zugesetzt und ebensolange geschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge werden durch ein mit Äther angefeuchtetes Filter gegossen, mit Patentblaulösung versetzt und mit einem Überschuß von $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure geschüttelt. Nach Zusatz von überschüssigem Chlornatrium wird mit $\frac{1}{10}$ -Normallauge bis zum Eintritt der blauen Farbe zurücktitriert. Aliphatische Amine verhalten sich wie Ammoniak.

Über *Vioform*; von R. Wehrle³. Verf. fand, daß das Vioform (Jodchloroxychinolin) ein gutes Ersatzmittel für Jodoform darstellt.

Über das Verhalten der Mekonsäure, Komensäure und Komenaminsäure im tierischen Organismus hat A. Tuschnow-Philipp⁴ Untersuchungen angestellt und gefunden, daß Mekonsäure bei Hunden und Kaninchen bis auf einen geringen Rest völlig zerstört wird. Beim Menschen ist sie selbst nach Darreichung von 3 g im Harn nicht nachweisbar. Die Prüfung des Harns darauf zum Nachweise einer Opiumvergiftung ist daher nicht zu empfehlen. Komensäure und Bromkomensäure verhalten sich ähnlich. Während demnach der Pyronkern wenig widerstandsfähig ist, wird die Komenaminsäure, ein Pyridinderivat nur teilweise oxydiert, ein anderer Teil wird durch den Harn unverändert ausgeschieden.

1) Therap. Monatsh. 1904, 418.

2) Zeitschr. f. anal. Chem. 1904, 215.

3) Corresp.-Bl. f. Schweizerische Ärzte 1903 Nr. 20; Pharm. Centralh. 1904, 289.

4) Chem.-Ztg. 1904, Rep. 149.

4. Ätherische Öle und Riechstoffe.

Über die Wirkung ätherischer Öle und einiger verwandter Körper auf die Pflanzen; von A. Heller¹

Über den Giftigkeitsgrad einer Reihe ätherischer Öle und Riechstoffe; von A. J. J. Vandeveld².

Herstellung leicht und haltbar emulgierender, wasserlöslicher Öle. D. R. P. 146976. Die mit Ätznatronlauge und Druckluft oder Ozon vorbehandelten ätherischen Öle bzw. die daraus in reiner Form abgeschiedenen wirksamen Bestandteile werden mit Mineralöl-Harzöl-Mischungen bei einer Temperatur von 50 bis 70° vermischt, einem Druck von $\frac{1}{2}$ bis 1 Atmosphäre ausgesetzt und dann vorsichtig abgekühlt. Die so erhaltenen löslichen Produkte bringen ihre Eigenschaften so intensiv und nachhaltig zur Geltung, daß schon 5% ige wässrige Lösungen bedeutend stärkeren Geruch besitzen als die reinen unverdünnten Produkte und sich monatelang beim Stehen an der Luft halten, selbst nach 10stündigem Erhitzen auf 40 bis 50°.

O. Wallach⁴ lieferte weitere Beiträge zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle. Pulenon $C_9H_{16}O$. Durch Oxydation der Pulegensäure $C_{10}H_{16}O_2$ in alkalischer Lösung mittelst Permanganat gelangt man zu dem Oxydakton $C_{10}H_{16}O_3$, welches bei der Vakuumdestillation mit Schwefelsäure in Kohlendioxyd und das Keton Pulenon gespalten wird. Es siedet bei 183°. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol, oder besser in feuchtem Äther, geht es in den zugehörigen Alkohol das Pulenol $C_9H_{17}OH$ über. Es ist eine beim Zerreiben auf der Haut nach Menthol riechende Flüssigkeit vom Sdp. 187—189°. Bei der Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln geht es in den Kohlenwasserstoff Pulenon C_9H_{16} über, welcher unter 12 mm Druck bei 60—65° siedet. Bei der Oxydation des Pulemons mit Chromsäure wurden erhalten: eine zweibasische Säure $C_9H_{16}O_4$ vom Schmp. 115°, eine Ketosäure $C_8H_{14}O_3$ vom Schmp. 49—50° und Dimethylbernsteinsäure $C_8H_{10}O_4$ vom Schmp. 140°.

Über das Verhalten von Mercuriacetat gegenüber Terpenen berichteten Balbiano und Paolini⁵. Die Verff. berichteten schon früher über eine durch Einwirkung von Mercuriacetat auf l-Pinen erhaltene Verbindung der Formel $C_{10}H_{16}O_3$. Durch 30-tägige Einwirkung einer gesättigten Lösung von Mercuriacetat auf eine Lösung von Kampfen in Petroläther schied sich eine krystallinische Verbindung ab, die mit Wasser und Petroläther gewaschen, zwischen Fließpapier und schließlich über Schwefelsäure getrocknet wurde. Sie krystallisiert in schönen, glänzenden, weißen, geruchlosen Blättchen, die in Wasser und Alkohol sehr wenig löslich sind, bei 188—189° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$

1. Flora 1904, 1.

2. Bull. de l'Assoc. Belg. des chim. 1903, 269.

3. Pharm. Centralh. 1904, 302.

4. Liebigs Ann. Chem. 1903, 329, 82.

5. Ber. d. D. Chem. Ges. 1903, 8575.

($\text{Hg C}_8\text{H}_8\text{O}_2$)₂ haben. Es wurde auch die entsprechende Chlorverbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}(\text{Hg Cl})_2$ dargestellt, ein amorphes, weißes, in allen neutralen Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Die Verff. konnten ferner, als sie die Einwirkung des Mercuriacetats auf Körper studierten, welche das Radikal C_8H_5 enthalten, die interessante Beobachtung machen, daß die gesättigte wässrige Lösung von Mercuriacetat eine oxydierende Wirkung auf die Propenylverbindungen $\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3$ ausübt und dabei zu Mercuroacetat reduziert wird, dagegen mit Allylverbindungen $\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}_2$ quecksilberhaltige Additionsprodukte liefert. Das Mercuriacetat kann daher zur deutlichen Unterscheidung der beiden C_8H_5 -Gruppen dienen.

*Die Sesquiterpene; Monographie von O. Schreiner*¹.

Verfahren zur Darstellung von chlorfreiem, festem Kamphen. D. R.-P. 149791. Chem. Fabr. auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin. Man läßt alkoholisches, wässriges oder gasförmiges Ammoniak bei höherer Temperatur längere Zeit (20 Stunden bei 210 bis 220° C im Autoklaven) auf Pinenchlorhydrat, -jodhydrat oder -bromhydrat einwirken und rektifiziert nach dem Erkalten durch Dampfdestillation².

*Gewinnung von Borneol, Isoborneol und Kampfer*³. Bisher sind Ester aromatischer Phenolsäuren mit Terpenalkoholen, namentlich Borneol und Isoborneol, nicht dargestellt worden. Diese neuen Ester bilden sich beim Erhitzen z. B. von Pinen und Kampfen mit Salicylsäure und liefern ein wertvolles Zwischenprodukt zur Darstellung von Borneol, Isoborneol und Kampfer, indem genannte Ester im Gegensatz zu anderen schwer verseifbaren Bornylestern leicht durch wässrige Alkalien verseift werden und das gebildete Borneol bezw. Isoborneol in bekannter Weise zu Kampfer oxydiert werden kann. Das Verfahren wird an folgenden Beispielen erläutert: Gleiche Teile Salicylsäure und Terpentinöl werden auf 110° C., dann allmählich 50 Stunden bei 130° C. erhitzt. Unangegriffene Salicylsäure wird mit kalter Natronlauge fortgenommen, unangegriffenes Öl mit Wasserdampf abgetrieben. Zurück bleibt ein gefärbtes (wenn rein, ungefärbtes), in Wasser unlösliches, in Alkohol schwer lösliches, in Benzol, Chloroform aber leicht lösliches Öl, welches sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid violett färbt. Kalte Alkalien bilden feste, aber wenig beständige Salze und verseifen beim Erwärmen unter Salicylsäureabspaltung zu einem Gemenge von Borneol mit wenig Isoborneol. Oder 100 Teile amerikanisches Terpentinöl und 100 Teile Kresotinsäure werden 50 Stunden auf 110–130° nach vorherigem Zusatz von 3 Teile Borsäure erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird wie vorher verarbeitet. Endlich werden gleiche Teile Salicylsäure, amerikanisches Terpentinöl und Essigsäureanhydrid 50 Stunden zumäßigen Sieden erhitzt. Durch aufeinanderfolgende Behandlung

Pharmac. Review 1904, 101.
S. Chem.-Ztg. 1904, 851.

2. Pharm. Centralh. 1904, 851.

mit kalter Natronlauge und Wasserdampf wird unangegriffene Salicylsäure, Terpentinöl und eine geringe Menge Borneol- bzw. Isoborneolacetat entfernt. Die zurückbleibenden Bornyl- bzw. Isobornylester werden mit Natronlauge erwärmt, d. h. zersetzt und liefern so das in Wasser lösliche Alkalisalz der aromatischen Monophenolsäure, sowie in Wasser unlösliches Borneol und Isoborneol oder Gemenge dieser Körper. Franz. Pat. 339504. Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges.

Salit. Unter dem Namen Salit bringt die Chemische Fabrik von Heyden den von ihr dargestellten Salicylsäureester des Borneols in den Handel. Es ist eine ölige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Glycerin, in jedem Verhältnis löslich in Alkohol, Äther und Ölen. Salit besitzt die Formel $C_{10}H_{17}OCO C_6H_4OH$ und wird durch Alkalien und im Körper gespalten in Salicylsäure und Borneol. Indiziert ist das Mittel nach P. Müller¹ in allen den Fällen, in denen Mesotan angewendet wird.

Unter dem Namen *Bornyval* bringt die Firma J. D. Riedel* den Isovaleriansäureester des Borneols in den Handel. Bornyval ist nach P. Siedler eine wasserhelle, nicht unangenehm aromatisch und zugleich schwach nach Baldrian riechende und schmeckende Flüssigkeit, welche sich in Alkohol und Äther in jedem Verhältnis löst, in Wasser aber unlöslich ist. Die Flüssigkeit siedet unter gewöhnlichem Druck bei 255–260°, unter 50 mm Druck bei 150–170°. Spezifisches Gewicht = 0,951 bei 20°, Drehung $\alpha_D^{20} = +27^\circ 40'$. Das Bornyval besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{17}OC_5H_9O$. Das Mittel soll ein guter Ersatz für Baldrianwurzel sein.

Über die Reduktion des Cineols; von H. Thoms und B. Molle². Verff. erhielten aus Cineol durch Reduktion mit Jodwasserstoff bei Gegenwart von Quecksilber einen neuen Kohlenwasserstoff ($C_{10}H_{18}$), den sie Cineolen nannten und einen polymerisierten Kohlenwasserstoff der Formel $(C_{10}H_{18})_x$. Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ siedet bei 165 bis 167°, ist optisch inaktiv und besitzt das spezifische Gewicht 0,8240 bei 18°. Er addiert kein Brom, sondern spaltet, beim Versuche, solches anzulagern Bromwasserstoff ab. Unter besonderen Vorsichtsmaßregeln gelingt es Jodwasserstoff anzulagern und auf diesem Umwege zum Alkohol $C_{10}H_{19}OH$ zu gelangen. Bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure wird α -2-Cymolsulfosäure gebildet.

Über Derivate des Saffrols und seine Beziehungen zu den Phenoläthern Eugenol und Asaron; von H. Thoms und A. Biltz⁴.

Bestimmung des Citrals in ätherischen Ölen. Die hierfür bisher bekannt gewordenen Methoden wurden von Edw. Kremers und J. W. Brandel⁵ kritisch besprochen. Die Verff. stellten ferner, um die Brauchbarkeit der Bisulfitmethode unter verschiedenen Bedingungen zu prüfen, Versuche an, auf Grund deren

1. Münch. med. Wochenschr. 1904, 665. 2. Pharm. Ztg. 1903, 772.
3. Arch. d. Pharm. 1904, 181. 4. ebenda 1904, 85. 5. Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 840.

folgendes Verfahren zur Untersuchung des käuflichen Citronenöls vorgeschlagen wird: 5 ccm bringt man mit einer Normal-Pipette in ein Kölbchen, dessen Hals graduirt ist, und erwärmt dieselben mit 25 ccm einer 30%igen Natriumbisulfidlösung 30 Minuten lang in einem Wasserbad auf 60° C. indem man das Kölbchen von Zeit zu Zeit schüttelt. Nach vollständiger Abkühlung füllt man langsam mit destilliertem Wasser nach, bis das nicht gelöste Öl in den graduirten Hals des Kölbchens gestiegen ist, und liest das Volumen des Öles ab. Die Differenz zwischen den ursprünglichen 5 ccm und den ccm ungelösten Öles ergibt, auf 100 umgerechnet, die Volumenprocente des vorhandenen Citrals.

Bestimmung des Citrals und anderer Aldehyde in ätherischen Ölen und dergl.; von S. Sadtler¹. Die Bestimmung wird in der Weise ausgeführt, daß 5—10 g Zitronenöl in einem Erlenmeyerschen Kolben mit 25—50 ccm einer genau neutralen, 20%igen Lösung von Natriumsulfit (deren etwaiger Alkaligehalt mit $\frac{1}{2}$ N-Salzsäure mit Rosolsäure als Indikator, neutralisiert ist) gemischt und unter Zusatz von Phenolphthalein unter häufigem Schütteln erwärmt werden. Die sofortige Rotfärbung zeigt die Abspaltung von Alkali an. Von Zeit zu Zeit wird das Gemisch mit $\frac{1}{2}$ N-Salzsäure neutralisiert, bis schließlich eine sehr schwache Rosafärbung bestehen bleibt. Aus der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Säure ist nach der Gleichung $C_{10}H_{16}O + 2Na_2SO_3 + 2H_2O = C_{10}H_{18}O(NaSO_3)_2 + 2NaOH$ der Citralgehalt leicht zu berechnen. Bei Zitronen- und Apfelsinenschalenöl ist zu bemerken, daß diese sauerreagierende Harze enthalten, deren Menge oft hinreicht, um das freie Alkali vollständig zu binden; sie müssen vorher mit $\frac{1}{2}$ N-Kalilauge neutralisiert werden. Die Anwendung dieses Verfahrens auf Vanillin (nach vorangegangener Sättigung des Phenolhydroxyls mit Kalilauge) ergab einen Gehalt von 99,0 statt 100 %, eine Differenz, die Verf. auf mangelnde Reinheit seines Präparates zurückführt.

Für den *Nachweis von Anthranilsäuremethylester* empfiehlt P. Freundler² folgende vielleicht auch für die quantitative Bestimmung geeignete Reaktion. Durch Erhitzen von Anthranilsäuremethylester mit Phenylsenföl auf 100 bis 120° erhält man in quantitativer Ausbeute Thiophenylketotetrahydrinazolin. Diese Verbindung ist leicht löslich in Natronlauge und sehr schwer löslich in Alkohol und schmilzt oberhalb 300°. Außerdem stellte Verf. noch das Pikrat des Anthranilsäureesters dar. Es entsteht beim Mischen alkoholischer Pikrinsäurelösung mit Anthranilsäuremethylester und kristallisiert in gelben, ziemlich leicht löslichen Nadeln, welche bei 103 bis 104° schmelzen. Schimmel & Co. fanden jedoch den Schmelzpunkt 105 bis 106°.

Das ätherische Öl der sibirischen Edeltanne untersuchte Golubeff³. Außer dem festen Kampfen $C_{10}H_{16}$, das aus dem bei

1. Americ. Journ. Pharm. 76. 84; d. Pharm. Ztg. 1904, 471.

2. Bull. de la Soc. chim. de Paris 1904 (3) 882. 3. Chem.-Ztg. 1903, 1245.

etwa 162° siedenden Anteile des Öls ausgeschieden wurde, enthielt der bei 230° übergehende Anteil noch eine andere kristallinische Substanz, Essigsäureborneolester $C_9H_{19}O_2 \cdot C_{10}H_{17}$, welcher aus Petroleumäther in großen rhombischen Kristallen vom Schmp. 29° erhalten wurde.

Im *Edeltannenöl* konnten Schimmel & Co.¹ das Vorhandensein von Laurinaldehyd und von Decylaldehyd nachweisen und erbrachten damit einen weiteren Beweis, daß die aliphatischen Aldehyde für den Geruch einiger ätherischer Öle von Wichtigkeit sind.

Über das Öl von *Ambrosia artemisiaefolia* L. berichteten Schimmel & Co.² Die jungen, nicht blühenden Pflanzen lieferten etwa 0,15% eines grünen, angenehm aromatisch riechenden Öles vom spezifischen Gewicht 0,876 bei 15°; $n_D = -1^\circ$; E.Z. = 7,94; das Öl gab mit dem gleichen Volumen 90%igen Alkohols eine klare Lösung, die sich bei weiterem Alkoholzusatz trübt.

Öl von *Amorpha fruticosa* L. Die zu den Galegeen gehörige Pflanze enthält nach Untersuchungen von Vittoria Pavi³ in ihren Blättern und Früchten verschiedene ätherische Öle. Bei der Destillation mit Wasserdampf lieferten die Früchte 1,5 bis 3,5%, die Blätter 0,5 bis 0,8% ätherisches Öl von heller Farbe und bitterem Geschmack mit folgenden Eigenschaften: Frisches Öl aus Blättern $n_{D_{17,5}^\circ} 1,50083$; $n_{D_{18,5}^\circ} 1,50928$, altes Öl aus Blättern $n_{D_{17,5}^\circ} 1,50036$; $n_{D_{18,5}^\circ} 1,50892$. Öl aus unreifen Früchten $d_{15}^\circ 0,9019$; $n_{D_{17,5}^\circ} 1,49951$, Öl aus reifen Früchten $d_{15}^\circ 0,9055$; $n_{D_{17,5}^\circ} 1,50036$, optische Drehung bei beiden schwach. Die von 150–220° (750 mm Druck) bzw. 80–120° (30 mm Druck) siedenden Anteile des Blätteröles enthalten ein nicht näher charakterisiertes Terpen. In der höher siedenden Fraktion konnte Cadinen nachgewiesen werden. Zum größten Teil besteht diese Fraktion aus einem Sesquiterpen, $d_{15}^\circ 0,916$, $n_{D_{15}^\circ} 1,50652$, das in seinen Eigenschaften dem Cloven oder dem von Wallach aufgefundenen Begleiter des Cadinens nahekommt, vielleicht auch als neues Sesquiterpen anzusehen ist, für das Verf. den Namen „*Amorphen*“ vorschlägt.

Über *Anetholnitrosochlorid*; von E. Schmidt und A. Adlung⁴. Verff. fanden, daß bei dem Anethol die Nitrosochloride welche nach dem Verfahren von Tilden und Forster sowie nach dem von Wallach gebildet werden, identisch sind.

Über die Aufbewahrung von Anethol und Fenchelöl machten Schimmel & Co.⁵ einige Angaben. Bei unzweckmäßiger Aufbewahrung, also bei Luft und Lichtzutritt, beobachtet man bei Anethol und Fenchelöl eine allmähliche Erhöhung des spezifischen Gewichtes, das schließlich größer als 1 werden kann. Ursache

1. Schimmel & Co., Frühjahrsbericht 1904, 48. 2. ebenda 1904, 99.

3. Estr. dall. Annuar. d. Soc. chimic. di Milano 1904, 3. Apoth.-Ztg.

1904, 655. 5. Schimmel & Co., Herbstbericht 1904, 38.

dieser Erhöhung sind Oxydationsvorgänge resp. Polymerisationserscheinungen.

Über Schú-yu oder Apopinöl; von Keimazu¹. Verf. fand in dem Schú-yu Formaldehyd, Pinen und einen neuen Terpenalkohol Apopinol, $C_{10}H_{18}O$, abgesehen von den in seiner letzten Mitteilung² angegebenen Substanzen. Diese Entdeckung des Aldehyds führt wohl zu einer einfachen Differentialdiagnose zwischen dem Schú-yu und Kampferöl. Denn das Kampferöl enthält nach Gildemeister nur Acetaldehyd, was Verf. auch bei einigen Mustern Kampferöl beweisen konnte. Wenn auch nicht sicher ist, ob der Formaldehyd im Schú-yu aus dem ursprünglichen Material stammt oder durch das Darstellungsverfahren entsteht, so ist doch sein Gehalt im Öl beträchtlich und sein Nachweis sehr leicht. Obwohl es theoretisch sicher möglich ist, daß Formaldehyd sich als ein Zersetzungsprodukt beim Trocknen des Holzes mit dem Methylalkohol u. a. zusammen befinden kann, so wurde er von Verf. bisher nie in dem von ihm mehrmals untersuchten Holzeßig gefunden. Wenn es einmal nachgewiesen wäre, daß in allen Sorten Kampferöl nur Acetaldehyd enthalten ist, so hätte man eine bequeme Methode, eine Verfälschung mit dem Schú-yu zu erkennen. Was nun Apopinol betrifft, so ist sein direkter Nachweis noch nicht befriedigend, aber durch den Nachweis vom Citral konnte Verf. indirekt auf dessen Vorhandensein schließen. Es ist selbstverständlich, daß dieses Apopinol auch wichtig für die Erkennung des Schú-yus ist. Verf. hat die Vermutung, daß noch einige unbekannte Terpene im Schú-yu vorhanden seien, aber er glaubt, daß diese nicht von der Bedeutung sind, um als wichtige Bestandteile untersucht zu werden.

Öl von Artemisia herba alba. Emilien Grimal³ gewann aus dem frischen, nicht blühenden Kraute der *Artemisia herba alba* Asso, einer in Algerien sehr verbreiteten und als Heilmittel beliebten Pflanze, durch Wasserdampfdestillation 0,3% eines gelbgrünlichen Öles von höchst angenehmem Geruch. Das von ihm näher untersuchte Öl hatte folgende Eigenschaften: d_{15}° 0,9456; $n_{D_{20}^{\circ}}$ 1,47274; $[\alpha]_{D_{20}^{\circ}}$ $-15^{\circ} 38'$; S.Z. 6,46; E.Z. 89,23; Estergehalt 31,15% für $CH_3COOC_{10}H_{17}$ berechnet, entsprechend 24,48% Alkohol $C_{10}H_{18}O$; E.Z. nach der Acetylierung 135,38, woraus sich nach Abzug des als Ester im ursprünglichen Öl vorhandenen Alkohols ein Gehalt von 12,65% freien Alkohols berechnet. Das Öl ist in 2–2,5 Teilen 70%igen Alkohols leicht löslich; bis auf -12° abgekühlt, erstarrte es nicht. Durch Destillation im Vakuum wurden Fraktionen erhalten, in denen sich 1-Kampfen, Cineol und Kampfer nachweisen ließen. Die höher siedenden Anteile gaben beim Behandeln mit Phthalsäureanhydrid nach Hallers Methode eine kleine Menge eines noch nicht näher untersuchten Alkohols. Aus der Verseifungslauge des Öles schied sich auf Zu-

1. Schimmel & Co., Frühjahrsbericht 1904, 9.
1903, 290.

2. Dies. Bericht.
3. Schimmel & Co., Herbstbericht 1904, 12.

satz von Schwefelsäure ein Fettsäuregemisch ab, welches nach der Analyse des Silbersalzes Caprinsäure oder Caprylsäure enthielt.

Aus Bayblättern von Bermuda erhielten Schimmel & Co.¹ in einer Ausbeute von 1,33% ein *Bayöl* mit von dem gewöhnlichen Bayöl ganz abweichenden Eigenschaften. Es wurde gefunden $d_{15} = 1,0301$; $\alpha_D = -3^{\circ}4'$; $n_{D_{20}} = 1,53012$; Phenolgehalt = 61%; löslich in 0,4 Volumen 80%igen Alkohols und mehr; die verdünnte Lösung zeigte Opaleszenz. Am auffallendsten war das höhere spezifische Gewicht und die leichte Löslichkeit.

Boldoblätteröl unterzog E. Tardy² einer Untersuchung. Das Öl, welches aus trockenen Blättern in einer Ausbeute von etwas weniger als 2% durch Destillation erhalten wurde, war bräunlich-grün gefärbt und besaß das spezifische Gewicht 0,876; $\alpha_D = -6^{\circ}30'$. Verf. konnte in dem Öle nachweisen: Eugenol, Cuminaldehyd und Essigsäureester in geringer Menge. Ferner fand Verf. einen zweiwertigen rechtsdrehenden und einen vierwertigen linksdrehenden Terpenkohlenwasserstoff. In der von 215 bis 220° übergehenden Fraktion konnte er Terpeneol nachweisen, der über 225° siedende ziemlich bedeutende Rückstand bestand hauptsächlich aus Sesquiterpenen.

Birkenblätteröl stellte H. Haensel³ dar und zwar betrug die Ausbeute 0,049%. Das olivgrüne Öl erstarrte durch reichliche krystallinische Ausscheidungen, deren Natur noch nicht festgestellt ist, bei gewöhnlicher Temperatur und war erst bei 35° C. vollkommen flüssig $D_{20} = 0,9074$; α_D in 10%iger alkoholischer Lösung von 30° C. = +0; Säurezahl = 99; Verseifungszahl = 146,7. Das Öl bzw. der darin enthaltene krystallinische Körper löst sich selbst in absolutem Alkohol nur beim Erwärmen. Das durch Absaugen vom Stearopten möglichst befreite Öl = 57% stellte ein ziemlich dickflüssiges, sauer reagierendes, optisch inaktives Öl $D_{20} = 0,8723$ vor, welches sich in Bezug auf Säure- und Verseifungszahl von dem stearoptenhaltigen Öle kaum unterscheidet.

Über das ätherische Öl von Calamintha Nepeta, in Südfrankreich Majoranöl genannt; von P. Genvresse und E. Chablay⁴. Das ätherische Öl von Calamintha Nepeta, eine farblose, allmählich gelb werdende und nach einiger Zeit nach Minze riechende Flüssigkeit, besitzt bei 16° das spez. Gew. 0,904 und in Chloroform das $\alpha_D = 18,39^{\circ}$; die Reaktion ist neutral. In dem mit Wasserdampf übergehenden Anteil des Öles fand sich etwas l-Pinen, ferner ein Keton, Calaminthon genannt, und Pulegon. Das Calaminthon, $C_{10}H_{16}O$, ist eine farblose Flüssigkeit, die unter 745 mm Druck bei 208–209° siedet, bei 20° das spez. Gew. 0,930 und in Chloroformlösung das $\alpha_D = 11,10^{\circ}$ besitzt und die Molekularrefraktion 45,385 zeigt. Das Keton addiert 1 Mol. Brom. Das Calaminthonoxim, $C_{10}H_{16}NOH$, bildet weiße Nadeln vom Schmp.

1. Schimmel & Co., Frühjahrsbericht 1904, 13. 2. Journ. Pharm.-Chim. 1904, 182. 3. Bericht v. H. Haensel, Pirna 1904. II. Viertelj. 4. Compt. rend. 186, 387.

88—89°, das Chlorhydrat schmilzt bei 165°, das Semikarbazon, $C_{10}H_{16}N.NHCONH_2$, gelbliche Kristalle, ebenfalls bei 165°. Bei der Reduktion durch naszierenden Wasserstoff geht das Calaminthol in Menthol über.

May-oil ist nach Schimmel & Co.¹ ein aus Portoriko stammendes Destillat der zu den Myrtaceen gehörigen *Calyptanthes paniculata* Ruiz et Pav. Das dem Lemongrasöl ähnliche Öl hatte das spezifische Gewicht (15°) 0,9509 und eine optische Drehung von $-1^{\circ}52'$. In 80%igem Alkohol ist das Öl sehr leicht löslich, wogegen die Löslichkeit in 70%igem Alkohol eine unvollkommene ist. Das Öl enthielt 62,5% Zitral.

Colombowurzelöl. Ein ätherisches Öl ist bisher als Bestandteil der Colombowurzel nicht bekannt gewesen, was wahrscheinlich dadurch zu erklären ist, daß es nur in ganz geringen Mengen in der Wurzel gefunden wird. Haensel² erzielte eine Ausbeute von 0,00568%. Colombowurzelöl ist von dunkelbrauner Farbe, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und von saurer Reaktion; seine Dichte beträgt 0,9307 bei 15° C. Sein Geruch ist eigentümlich, einem anderen nicht vergleichbar, sein Geschmack bitter.

Cypressenöl unterzogen Schimmel & Co.³ einer ausführlichen Untersuchung. Das Öl besass folgende Konstanten $d_{15}^{\circ} = 0,8922$, $\alpha_D^{20} = +16^{\circ}5'$, $n_{D,20}^{\circ} = 1,47416$ V.-Z. 25,3, V.-Z. nach der Acetylierung 50,5. Verff. fanden, daß das Cypressenöl etwa 65% Terpene enthält von denen die Hauptmenge auf Kampfer und Silvestren entfällt. Cymol ist zu 1 bis 2% vertreten, Alkohole zu 8%, Essigsäure- und Valeriansäureester des Terpeneols zu etwa 8%, Ketone sind nur in Bruchteilen eines Prozentes zugegen. Ferner sind etwa 15% Cypressenkampfer vorhanden. Durch weitere Untersuchungen fanden Verff.⁴ noch einige andere Körper in dem Cypressenöl. Letzteres besteht aus Furfurol, d-Pinen, d-Kampfen, d-Silvestren, Cymol, ein Keton, Sabinol (?), ein Terpenalkohol (?), d-Terpineol vom Schmp. 35° als Ester (wahrscheinlich als Acetat), Valeriansäure, l-Cadinen, ein Sesquiterpenalkohol, Cypressenkampfer (identisch mit dem Sesquiterpenalkohol des Cedernöles) und ein laudanumartig riechender Körper.

Über das Öl von *Erythroxyton Monogynum* berichteten Schimmel & Co.⁵ Das aus dem Holz von *Erythroxyton Monogynum* Roxb. in einer Ausbeute von 2,56% destillierte Öl bildete eine klebrige Kristallmasse von angenehmem, an Guajakholzöl erinnerndem Geruch; das spez. Gewicht war kleiner als 1; S. Z. = 6,77; E. Z. = 1,56; Schmp. = 42—45°; E. Z. nach der Acetylierung = 131; löslich in 1 Volumen 90%igen Alkohols mit geringer Trübung, die bei weiterem Zusatz von Alkohol verschwand. Der Nachlauf des Öles wurde zur Untersuchung des kristallisierenden Körpers zunächst

1. Schimmel & Co., Frühjahrsbericht 1904, 98. 2. Bericht von H. Haensel, Pirna, Januar 1904. 3. Schimmel & Co., Frühjahrsbericht 1904, 18. 4. Schimmel & Co., Herbstbericht 1904, 18. 5. Schimmel & Co., Frühjahrsbericht 1904, 100.

einer Destillation im Vakuum unterworfen und der zwischen 212 und 216° (8 mm) übergehende Anteil aus möglichst wenig Petroläther ausgefroren. Nach darauf folgendem zweimaligen Umkristallisieren aus Petroläther wurde eine in glänzenden Nadeln kristallisierende Verbindung vom Schmp. 117—118° erhalten, die auf die Zusammensetzung $C_{20}H_{32}O$ stimmende Analysenresultate lieferte. Dieser Körper gab bei der Acetylierung ein bei 72 bis 73° schmelzendes Acetat.

Über australische Eukalyptusöle; von Baker u. Smith erhielten Schimmel & Co.¹ eine Kollektion von 109 Eucalyptusölen aus Australien mit Angabe der Stammpflanze, der Ölausbeute sowie der hauptsächlichsten chemischen Bestandteile.

Zur Unterscheidung von Ol. Eucalypti Globuli und Ol. Eucalypti amygdalinae lassen sich nach G. Weigel² folgende Tatsachen heranziehen: Das Oleum Eucalypti Globuli dreht stets rechts, hat ein spezifisches Gewicht von 0,910—0,913 und ist in 70%igem Spiritus löslich, während Oleum Eucalypti amygdalinae das niedrige spezifische Gewicht 0,850—0,890 und starke Drehung nach links (über — 10° bis — 70°) besitzt, außerdem in verdünntem Spiritus unlöslich ist, sowie mit Natriumnitrit und Essigsäure die bekannte Abscheidung von Phellandrennitrit gibt. Die Probe, daß Oleum Eucalypti Globuli in 3 Teilen 70%igem Spiritus klar gelöst sein soll kann nach Weigel bei der Prüfung der Handelsware nicht aufrecht erhalten werden, da gutes Öl, welches sonst alle Eigenschaften des Globulusöles besitzt, oft in 4, ja erst in 10 Teilen verdünntem Spiritus löslich ist.

In dem Nachlauf einer Destillation des Öls vom *Eucalyptus Globulus* beobachteten Schimmel & Co.³ Kristalle die nach dem Umkristallisieren in Form glänzender, fast geruchloser Nadeln vom Schmp. 88,5° und dem Sdp. 283° (755 mm) erhalten wurden. Die Elementaranalyse ergab für die Formel $C_{15}H_{25}OH$ stimmende Werte. Aus diesem Sesquiterpenalkohole liessen sich zwei isomere Sesquiterpene erhalten, die mit keinem der bisher bekannten Isomeren übereinstimmten.

Öl von Eupatorium Capillifolium, Hundefenchelöl. Aus blühendem Kraut erhielten Schimmel & Co.⁴ in einer Ausbeute von etwa 0,1% ein blaßgelbes Destillat welches in seinen Eigenschaften mit einem früher untersuchten Öle gut übereinstimmte, $d_{15}^4 = 0,926$; $\alpha_D = +18^{\circ}38'$; E.Z. = 7,11; trübe löslich in 3,5 Volumen und mehr 90%igen Alkohols; hoher Phellandrenegehalt.

Im *Wasserfenchelöl* fanden Schimmel & Co.⁵ einen Aldehyd welcher im Geruch an Cuminaldehyd erinnert und folgende Konstanten besitzt: $d_{15}^4 = 0,9445$ $\alpha_D = -36^{\circ}30'$, $n_{D,20} = 1,4911$. Dieser Aldehyd erwies sich als ein Isomeres des Citrals $C_{10}H_{16}O$, Verff. gaben demselben den Namen *Phellandral*. Durch Oxydation mit Kalium-

1. Schimmel & Co., Herbstbericht 1904, 27. 2. Pharm. Centralh. 1904, 555. 3. Schimmel & Co., Frühjahrsbericht 1904, 45. 4. Schimmel & Co., Frühjahrsbericht 1904, 99. 5. Schimmel & Co., Herbstbericht 1904, 94.

permanganat erhielten Verff. eine zweibasische Säure von der Formel $C_9H_{16}O_4$, welche bei 115 bis 116° schmolz. Aus dem Öl isolierten Verff. ferner noch einen Alkohol, dem wahrscheinlich die Formel $C_{10}H_{20}O$ zukommt und den Verff. *Androl* nannten.

Vergleichende Untersuchungen über den Einfluss der Witterungsverhältnisse auf die Beschaffenheit des ätherischen Öles der Geraniumpflanze; von P. Jeancard und C. Satie¹.

Darstellung von α -substituierten Geraniolen. Es wurde gefunden, daß sich die bisher noch nicht beschriebenen Karbinole vom Typus

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 > \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \end{array}$$


rosenartigen Geruch auszeichnen, welcher sie und ihre Derivate zur Verwendung in der Parfümerie geeignet erscheinen läßt. So stellt beispielsweise das α -Äthylgeraniol ein farbloses Öl vom Siedepunkt 120° bei 14 mm Druck dar, welches, zumal in der Verdünnung, einen überaus reinen Rosengeruch zeigt, der an Stärke den des Geraniols ganz erheblich übertrifft. Die neuen Karbinole werden gewonnen durch Einwirkung der bekannten Magnesiumhalogenalkyl- oder Magnesiumhalogenaryl-Doppelverbindungen auf Citral und Zersetzung der dabei entstehenden Halogenmagnesiumverbindungen mit Wasser. Das α -Methylgeraniol ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die unter 12 mm Druck bei 112–113° siedet. Die Produkte sollen in der Parfümerie und als Zwischenprodukte zur Darstellung anderer Riechstoffe Verwendung finden. D. R. P. 153120. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.²

Verfälschungen des Geraniumöles; von Jeancard und Satie.³ Das feine Rosengeraniumöl ist eine farblose, gelbliche, grünliche oder braune Flüssigkeit, je nach der Art seiner Destillation und Lagerung; es ist von feinem rosenähnlichen Geruche, sein specif. Gewicht beträgt 0,8878 bis 0,9073 und die Drehung im 100 mm-Rohr — 6° bis — 16°. Der Estergehalt schwankt von 8 bis zu 42%. In zwei bis drei Raumteilen Alkohol von 70% sind alle Sorten, außer der feinsten spanischen Sorte, die allein eine kleine Menge Paraffine enthält, klar löslich. Die dem Rosengeraniumöl oft untergeschobenen, als *Oleum Palmarosae* bekannten türkischen und indischen Öle zeigen alle erwähnten Eigenschaften mit ersterem gemeinsam, mit Ausnahme des Drehungsvermögens, das zwischen + 2° und — 2° schwankt, und des weniger feinen Geruches. Ganz besonders oft verfälscht kommt das »gingergras-oil« in den Handel; es ist häufig mit Terpentinöl, oder gar Mineralöl verdünnt. Die vielen Handelssorten des Geraniumöls wurden von Verff. in Hinsicht auf ihr specif. Gewicht, ihr Drehungsvermögen, ihre Verseifungs-, Ester- und Alkohol-Zahl eingehend untersucht. Die

1. Bull. de la Soc. de Chim. de Paris 1904, 43. 2. Apoth.-Ztg. 1904, 600. 3. Adulterated Drugs and Chemicals 1904, 23; d. Pharm. Centralh. 1904, 523.

Die Berechnung der Ester und Alkohole erfolgte nach den aufgestellten Formeln: $C_{12}H_{20}O_2$ und $C_{10}H_{18}O$. Leider weichen je nach Herkunft die einzelnen Öle so beträchtlich in ihren analytischen Werten von einander ab, daß sich schwer feste Normen aufstellen lassen und daß ein geschickter Fälscher mit Leichtigkeit durch Verschnitt spezifisch schwerer mit leichteren Ölen ein unverdächtiges Produkt herstellen kann. Eine gute Nase muß daher noch immer als das beste Erkennungsmittel für die Reinheit und Güte der einzelnen Sorten gelten.

Im *Geraniumöl* konnten Schimmel & Co.¹ neben den schon bekannten Bestandteilen (Geraniol, Citronellol, Menthon, Tiglinsäure, Fettsäuren und ein Paraffin vom Schmp. 63°) Amylalkohol, Phellandren und Linalool nachweisen

Das *Gingergrasöl*, welches als eine geringere Sorte Palmarossöl angesehen wird, wurde von Schimmel & Co.² untersucht. Das Öl hatte folgende Eigenschaften $d_{15}^{\circ}=0,9380$, $\alpha_D+22^{\circ}40'$, löslich in 2,3 Teilen 70%igem Alkohol, V.-Z.=24, V.-Z. nach der Acetylierung 166. Sch. u. Co. konnten darin Phellandren, Geraniol und einen unbekannten Alkohol von eigenartigem an Linalol erinnerndem Geruch nachweisen, sowie eine Säure welche aus Petroläther in schönen Blättchen vom Schmp. 106 bis 107° kristallisierte. Mit der Untersuchung des Öles beschäftigten sich Verff.³ weiter und wiesen das Vorhandensein von d-Limonen und Dipenten nach. Die Untersuchung des oben erwähnten Alkohols ergab für denselben folgende Konstanten: Sdp. 94,5 bis 96° (bei 4—5 mm Druck) 228 bis 229 (bei 755 mm) $d_{15}^{\circ}=0,9536$, $\alpha_D+12^{\circ}5'$, $n_{D,20}^{\circ}1,49761$. Die Elementaranalyse ergab für die Formel $C_{10}H_{18}O$ stimmende Werte. Die Natur dieses Alkohols stellten Verff. noch nicht fest. Weiterhin fanden sie noch einen Aldehyd von nicht unangenehmen Geruch vor, dessen Semicarbazon bei 169 bis 170° schmolz und der mit Citral isomer ist.

Aus zwei in Algerien heimischen Pflanzen gewannen P. Jeancard und C. Satie⁴ zwei neue ätherische Öle, die sie *Essence de Gouft* und *Essence de Scheih* nennen. Das hellgelbe Gouftöl erinnerte im Geruch an Terpentin und Mastix, während das braunrote Scheihöl absinthähnlich roch. Das Gouftöl besaß folgende Konstanten: $d_{15}^{\circ}0,8720$, $\alpha_D-15^{\circ}20'$, S.-Z. 1,12 E.-Z. 14, E.-Z. nach der Acetylierung 42. Der Siedepunkt lag um 170°. Das Öl enthielt Pinen und einen nach Geraniol riechenden Alkohol. Das Scheihöl besaß $d_{15}^{\circ}=0,9540$, S.-Z. 8,4, E.-Z. 66,5, E.-Z. nach der Acetylierung 129,5. Dieses Öl enthielt ca. 15% Phenole, unter denen der Dimethyläther des Pyrogallols als Hauptbestandteil aufgefunden wurde. Das von Phenolen befreite Öl destillierte zwischen 175 bis 200° und schien Thujon und Thujol zu enthalten.

Hesperiden-Öle. Die *Chemie des Bergamottöls und anderer Öle der Citrus-Reihe* behandelte eine Arbeit von H. E. Burgess

1. Schimmel & Co., Frühjahrsbericht 1904, 50. 2. Schimmel & Co., Frühjahrsbericht 1904, 53. 3. Schimmel & Co., Herbstbericht 1904, 42. 4. Bull. de la Soc. de Chim. de Paris (3) 1904, 478.

und Th. H. Page.¹ Verff. isolierten aus reinem Bergamottöl Essigsäure, Octylen, Pinen, Campfen und Limen. Das Stechende der bei der Destillation dieses Öls erhaltenen ersten Fraktionen wird der Essigsäure zugeschrieben, welche auch in kleineren Mengen im Zitronenöl gefunden wurde und wahrscheinlich auch in den anderen Ölen dieser Reihe vorhanden ist. Das im Zitronenöl gefundene Octylen war identisch mit dem von Bergamottöl, denn beide gaben bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Buttersäure. Es ist wahrscheinlich ein normaler Bestandteil des Zitronenöls. Ein zweites Phenylurethan, isoliert aus der Terpeneolfraktion von destilliertem Limetteöl (oil of limes), Schmelzpunkt 132° C., ist löslicher als das von dem gewöhnlichen Terpeneol; es kristallisiert in büschelförmigen Nadeln und gibt hydrolysiert ein Öl mit einem intensiven Geruch nach destilliertem Limettenöl.

Die Produktion des ätherischen Öles des Orangenbaumes während seiner Vegetation; von E. Charabot und G. Laloue.²

Die Verteilung des ätherischen Öles in der Orangenblüte; von E. Charabot und G. Laloue.³

Bestimmung der Verseifungszahl und des festen Rückstandes im Zitronenöl; von E. Berté.⁴ Die gebräuchlichsten Verfälschungsmittel, welche die Anwesenheit von Terpenen oder amerikanischem Terpentin, welche das polarisierte Licht nach rechts ablenken, verdecken sollen, sind Vaselineöl, Mineralöl, Harze, Fette, Stearopten etc. Verf. hat in der Hauptzahl der Fälle nachgewiesen, daß beim Destillieren von 50% eines absolut reinen Zitronenöls die Unterschiede zwischen der direkten Drehung und dem Destillat — 5° und der direkten Drehung und der des Rückstandes + 4° 20' war. Die Drehung des Destillats zeigt sich bedeutend geringer, als die direkte Drehung und die des Rückstandes, während die Abweichung des Rückstandes immer größer war als die direkte Drehung. Durch Abdampfen eines gewöhnlich im Handel vorkommenden Öles erhielt er einen harzigen, klebrigen Rückstand von Terpentingeruch, der sich wie Terpentinharz verhielt. Hier betrugen sich die Unterschiede zwischen der direkten Drehung und dem Destillat — 3° 5' und der direkten Drehung und der des Rückstandes + 3° 35'. Vermehrt man die Menge des Verfälschungsmittels, so erhält man eine Verringerung der direkten Abweichung des Zitronenöls und folglich auch eine Verringerung der einzelnen Unterschiede bei den verschiedenen polarimetrischen Beobachtungen. Man kann also auf diese Weise ein Zitronenöl erhalten, das vollständig frei von Aldehyden, zusammengesetzten Äthern, Stearopten etc. ist. Bei Prüfung von Zitronenöl ist die quantitative Bestimmung der Aldehyde erforderlich, welche in einer Menge von 3½—4% enthalten sind. Verf. hat eine quantitative Bestimmung der Aldehyde angegeben, welche auf folgendem Prinzip beruht: Lenkt ein Zitronenöl X ab, und entfernt man die in dem Öl enthaltenen Aldehyde

1. Chem. News 1904, 252; d. Pharm.-Ztg. 1904, 1086.

rend. 188, 1904, 1228.

8. Compt. rend. 188, 1904, 1513.

Chimico Farmaceut. 1904, 709.

2. Compt.

3. Bollet.

(durch Spaltung mit einem der gewöhnlichen Mittel), so wird das zurückbleibende Zitronenöl Y ablenken. Der Unterschied zwischen den beiden Drehungen wird ohne weiteres die Menge der Aldehyde angeben. Neben der Bestimmung der Aldehyde hält Verf. besonders dann, wenn ein Verdacht auf Anwesenheit von Fett oder Harz vorliegt, die Bestimmung der Verseifungszahl und die quantitative Bestimmung des festen Rückstandes für erforderlich. Die Verseifungszahl variiert zwischen 2,6—3,5%, der Verdampfungsrückstand zwischen 2—3,5%. Um Verfälschungen im Zitronenöl festzustellen, wird es Aufgabe des Analytikers sein, eine ganze Reihe von Untersuchungen vorzunehmen, nämlich die Bestimmung des spezifischen Gewichtes bei 15°, Drehungsvermögen bei 20°, fraktionierte Destillation (50%), quantitative Bestimmung der Aldehyde, Berechnungsindex bei 15°, Siedepunkt, quantitative Bestimmung der verseifbaren Äther, quantitative Bestimmung des festen Rückstandes und Löslichkeit in Alkohol.

Über das Citropten (Citronenölstearopten, Citronenkampfer, Citrapten, Limettin); von E. Schmidt.¹ Das Citropten erhielt Verf. aus den Rückständen der Citronenöledestillation. Zur Reindarstellung behandelte er die Rückstände mit dem 3fachen Volumen Äther, wodurch die Hauptmenge des vorhandenen Citroptens in Lösung ging und sich beim Stehen als schwere körnig-kristallinische Masse abschied, die aus Aceton und Äthylalkohol und alsdann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurde. Das Citropten stellte so lange, farblose, glänzende Nadeln oder säulenförmige Kristalle dar, welche bei 146—147° schmolzen, bei höherer Temperatur sublimierten dieselben unzersetzt. Die Elementaranalyse ergab für die Formel $C_{11}H_{10}O_4$ stimmende Werte. Durch weitere Untersuchungen stellte Verf. fest, daß das Citropten ein Dimethyloxycumarin und isomer mit Dimethylaesculetin und Dimethyldaphnetin ist.

Extraktion des Ölharzes aus der Schale von Citrusfrüchten und das gewonnene Ölharzprodukt. Das Verfahren zur Extraktion des Ölharzes aus der Schale von Citrusfrüchten, wie der Zitrone und Orange, besteht darin, daß man die Ölzellen durch grobes Zerreiben der Schale vollständig zerstört, die Masse zu dichten Kuchen formt und danach das darin enthaltene Wasser durch Pressen zwischen Druckplatten herausbringt, die durch leinene Tücher geschützt sind. Danach pulvert man die Masse zu Mehl und bringt dieses zwecks Extraktion mit einem flüchtigen Lösungsmittel für die Öl- und Harzbestandteile in geeignete Extraktionsapparate. Die Lösung leitet man in ein Abdampfgefäß und beseitigt schließlich alle anhaftenden Spuren des Lösungsmittels dadurch, daß man auf das abgeschiedene Ölharz einen Heißluftstrom einwirken läßt. Das neue Ölharzprodukt besteht neben den bekannten Terpenen und Aldehyden, aus denen zum großen Teile das in der Frucht enthaltene ätherische Öl zusammengesetzt ist,

1. Arch. d. Pharm. 1904, 288.

aus einer wesentlichen Reihe von Riechharzen, und zwar sauren Harzen und neutralen Harzen in fast gleichen Mengen. Die Menge schwankt zwischen 6 und 10% des gesamten Produktes. Sein spezifisches Gewicht ist ein klein wenig höher und die optische Drehung etwas niedriger als bei den ätherischen Ölen des Handels. Das Produkt aus der Zitrone ist grüngelb, dasjenige aus der Orange hellrötlich. Es hat den aromatischen Geruch der reifen Frucht. Die wesentlichen neutralen Harze lassen sich nicht mit Dampf destillieren, fallen aber aus heißem Alkohol in kristallinischer Form aus und schmelzen bei 120–130° C. Die hauptsächlichsten sauren Harze sind in starkem Alkohol nicht löslich, aber sie lösen sich in einer alkoholischen Natronlauge, und der Harzbestandteil als Ganzes ist vollständig löslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Amer. Pat. 775502 und 765546. E. J. Sheehan, Utica, N. Y., übertragen auf San Gabriel Valley Essential Oil Company, Pasadena, Cal.¹

Öl von Hyptis spicata (Poir.) Brig. (Mesophaerum spicatum). Aus der zur Familie der Labiaten gehörigen Pflanze, welche in Florida in großen Massen vorkommt, erhielten Schimmel & Co.² eine sehr geringe Menge (etwa 0,005%) eines hellgelben Öls von schwach minzenartigem Geruch: $d_{15}^{\circ}=0,915$; $\alpha_D=-27^{\circ}25'$; S.Z.=2,17; E.Z.=4,35; unlöslich in 10 Volumen 80%igen Alkohols, weitere Löslichkeitsbestimmungen konnten infolge von Mangel an Material nicht ausgeführt werden. Der Geruch des Öles macht es wahrscheinlich, daß es geringe Mengen von Menthon oder Pulegon enthält.

Über einige *Kajeputöle* berichteten Schimmel & Co.³ *Kajeputöl*, blanc. $d_{15}^{\circ}=0,8908$; $\alpha_D=+8^{\circ}8'$; löslich in 0,5 Vol. und mehr 90%igen Alkohols. Das farblose Öl besitzt pfefferartigen Geruch und enthält wahrscheinlich Cymol. *Kajeputöl*, vert. $d_{15}^{\circ}=0,8727$; $\alpha_D=+32^{\circ}40'$; löslich in fünf und mehr Volumen 90%igen Alkohols. Der Geruch des durch Kupfer blaugefärbten Öles erinnert an Amylalkohol und Cineol; das letztere konnte in dem Öl durch die Jodolreaktion nachgewiesen werden. *Kajeputöl*, larges feuilles. $d_{15}^{\circ}=0,8854$; $\alpha_D=+9^{\circ}7'$; löslich in 2,5 Vol. und mehr 70%igen Alkohols. Das Öl ist von blaßgrüner Farbe und zeichnet sich durch einen sehr angenehmen korianderähnlichen Geruch aus; es ist hiernach wahrscheinlich, daß das Öl Linalool enthält.

Untersuchung des im Handel vorkommenden Naphthalinkampfers; von G. Griggi.⁴ Verf. fand, daß Eisessig Kampfer in der Kälte und Naphthalin in der Wärme leicht löst. Kühlt man das Gefäß durch Einstellen in kaltes Wasser ab, so erhält man eine Flüssigkeit, in welcher Kampfer gelöst ist, während das in der Wärme gelöste Naphthalin sich als feste Masse ausscheidet. Kampfer ist im Verhältnis von 1:4 in kalter Essigsäure löslich, während Naphthalin

1. Chem.-Ztg. 1904, 1215. 2. Schimmel & Co., Frühjahrsbericht 1904, 99. 3. Ebenda 100. 4. Bollet. Chimic. Farmaceut. Fasc. 20, 713.

nur in ganz geringer Menge löslich ist. Hierdurch ist eine Trennung beider Körper zu ermöglichen.

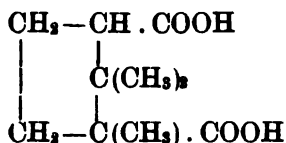
Über die fabrikmässige Darstellung von künstlichem Kampfer.¹

Darstellung von Kampfer aus Isorneol. Bisher hat man Kampfer aus Isorneol mit Hilfe saurer Oxydationsmittel gewonnen; auch Permanganat in Eisessiglösung ist verwendet worden und zwar sollte die Ausbeute eine quantitative sein, was irrtümlich ist, da sich höchstens 10% Kampfer bilden. Die Erfinderin gelangt hingegen zu einer Ausbeute von 95–100%, wenn sie Isorneol in einem der Oxydation widerstehenden Lösungsmittel, wie Benzol, Petroläther, unter kräftigem Rühren mit wässrigen Permanganatlösungen, also in alkalischer Lösung oxydiert, wobei sich ferner der Vorteil zeigt, daß Kampfer von großer Reinheit unter Vermeidung von Nebenprodukten erhalten wird, wie solche bei Anwendung von Chromsäure und Salpetersäure entstehen. Franz. Patent 341513. Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering².

Das ätherische Öl der sibirischen Fichte empfiehlt J. Schindemeiser³ wegen seines hohen Gehaltes an l-Borneolacetat zur Darstellung von Kampfer. Das spezifische Gewicht des reinen Öles war nie kleiner als 0,918 bei 17°, das Drehungsvermögen nie unter — 39° 40' und der Estergehalt betrug im Durchschnitt 35 bis 42%. Um das Borneolacetat rein zu erhalten, ist es unbedingt notwendig, dasselbe mit Wasserdampf überzutreiben. Das unter vermindertem Druck überdestillierte Borneolacetat enthielt stets eine geringe Beimenge eines flüssigen hochsiedenden Körpers, der die Kristallisation verzögert und den Schmelzpunkt herabdrückt. Bestimmt wurde es durch Verseifen mit $\frac{1}{10}$ -normal weingeistiger Kalilauge und Titration. Die Untersuchung einiger Handelsöle ergab folgende Kennzahlen: Spezifisches Gewicht bei 17° C: 0,911 bis 0,915; Drehungsvermögen: — 29° 18' bis 34° 30'; Gehalt an der bei 170 bis 190° siedenden Fraktion: 22 bis 30%, an Borneolacetat: 19,5 bis 30%. Das Drehungsvermögen der bei 170 bis 190° siedenden Fraktion war nicht größer als — 34°, das der l-Pinen-l-Kamphenfraktion — 24° 13' bis 26° 15'. Aus dieser Fraktion konnte ein bei 174 bis 180° siedender, optisch noch weniger aktiver Kohlenwasserstoff, α 17° gleich 18° 28' abgeschieden werden. Wahrscheinlich enthielt die Fraktion das optisch inaktive Dipenten, welches rein nicht gewonnen werden konnte. Es liegt nach diesen Daten die Annahme sehr nahe, daß das Öl der sibirischen Fichte mit Kiefernadelöl oder Terpentinöl versetzt ist. Vom reinen Öl ist ein Mindestgehalt von 35% Borneolacetat zu verlangen.

Die vollständige Synthese der Kampfersäure gelang G. Komppa.⁴ Verf. stellte synthetisch eine Säure dar, welche die von Bredt für Kampfersäure angegebene Konstitution besitzt:

1. Pharm.-Ztg. 1904, 190. 2. Chem.-Ztg. 1904, 851. 3. Apoth.-Ztg. 1904, 815. 4. Ber. d. D. Chem. Ges. 1903, 4332.



Da aus der Kampfersäure bekanntlich Kampfer darstellbar ist, so ist hierdurch die vollständige Synthese des Kampfers ermöglicht.

Das Vorhandensein von Borneol im Kampferöl wiesen Schimmel & Co.¹ nach. Der Nachweis gelang beim Behandeln einer Kampferölfraction vom Sdp. 210–222° mit Phthalsäureanhydrid. Zu dem Zwecke wurde das Öl mit der gleichen Menge Phthalsäureanhydrid 3–4 Stunden unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt und die entstandene Phthalsäureverbindung nach bekannter Weise in das Natriumsalz der Phthalestersäure übergeführt. Bei der Verseifung der 4–5 mal ausgeätherten, stark schäumenden Phthalestersalzlösung wurde Borneol erhalten, das der alkalischen Flüssigkeit bei der Destillation mit Wasserdampf leicht entzogen werden konnte. Die mehrere Male aus Petroläther gereinigte Verbindung kristallisierte in hexagonalen Blättchen und schmolz bei 203°. Oxydation mit Chromsäure und Eisessig bei Wasserbadtemperatur führte zu Kampfer vom Schmp. 176°. Das daraus dargestellte Semikarbazon schmolz bei 236°.

Die Untersuchungen über das ätherische Kassieblütenöl von *Acacia Farnesiana* setzten Schimmel & Co.² fort. Sie fanden folgende Konstanten $d_{15}^{\circ} = 1,0475 \pm 0$, $n_{D,20}^{\circ} = 1,51331$, V.-Z. = 176. Die abgeschiedenen Phenole bestanden zum größten Teile aus Salicylsäuremethylester. Beim Verseifen derselben mit 10%iger wässriger Kalilauge trat ein nach Ammoniak riechendes, Lakmus bläuendes Gas auf und beim Sättigen der Lauge mit Kohlensäure schied sich Kresol ab, welches beim Behandeln mit Dimethylsulfat den charakteristisch riechenden p-Kresolmethyläther gab, woraus durch Oxydation mit Kaliumpermanganat Anissäure vom Schmp. 180° erhalten wurde. Eugenol konnte nicht nachgewiesen werden, dagegen Benzaldehyd. Ferner wurde noch eine Verbindung mit charakteristischem Menthongeruch erhalten, jedoch in so geringer Menge, daß nicht entschieden werden konnte, ob Menthon oder ein anderes Keton vorlag. Ferner wurde noch ein nach Cumin-aldehyd und Anisaldehyd riechender Körper erhalten, der durch Oxydation Anissäure gab. Anisaldehyd ist demnach im Öl von *Acacia Farnesiana* nachgewiesen, die Anwesenheit von Cumin-aldehyd, das anscheinend in sehr geringer Menge vorhanden ist, konnte noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Verfahren zur Darstellung von künstlichem Kassieblütenöl. D. R.-P. 150170. Von Schimmel & Co., Leipzig. Zu 350 Teilen Salicylsäuremethylester, 200 Teilen Benzylalkohol, 80 Teilen Linalool, 20 Teilen Geraniol, 20 Teilen Terpeneol, 20 Teilen Ionon,

1. Schimmel & Co, Frühjahrsbericht 1904, 58.

2. Ebenda 21.

60 Teilen Iron, 20 Teilen Decylaldehyd und 30 Teilen Cuminaldehyd werden 200 Teile Anisaldehyd gefügt.¹

Über *Kuromojiöl* berichteten Schimmel & Co.²: Das blaßgelbe, fast farblose Öl hatte folgende Eigenschaften: $d_{15}^0 = 0,8947$; $n_D^{20} = -14^0 29'$; E.Z. = 29,87; löslich in 0,9 Volumen und mehr 80%igen Alkohols. Das Öl enthielt Cineol, welches durch die Jodolverbindung charakterisiert wurde. Der korianderartige Geruch des Öles macht es wahrscheinlich, daß auch Linalool darin enthalten ist. Überhaupt scheint die Zusammensetzung des Öles von der früher untersuchten abzuweichen. Hierauf deutete schon das wesentlich feinere Aroma des Öles hin.

Lavendelöl. Schimmel & Co.³ vervollständigten das Ergebnis ihrer früheren Untersuchung⁴ noch dahin, daß die aus den bei 155 bis 172° siedenden Anteilen bei der Verseifung erhaltene Säure sich als Buttersäure erwiesen hat.

Über das *Stearopten des ätherischen Öles von Ledum palustre* machte Lomidse⁵ folgende Mitteilungen: Das Material wurde in der sumpfigen Umgebung Petersburgs während der Blütezeit gesammelt und junge Triebe der Destillation mit gespanntem Wasserdampf unterworfen. Aus 1901er Ernte wurden 1,5%, aus 1902er Ernte 0,53% ätherisches Öl erhalten. Es war bei Zimmertemperatur dickflüssig und setzte mit der Zeit Kristalle ab. Die Abscheidung wurde bis zur Erschöpfung fortgesetzt, dann wurde den flüssigen Anteilen 2 Volumen 90%iger Alkohol zugesetzt und Temperaturen von — 10 bis 20° C. eingehalten. Dabei wurden jedoch die Stearoptene nicht vollständig erhalten, was aber durch Vakuumdestillation bei 20 mm und 80° C gelang. Der Rückstand war Stearopten. Das aus heißem Alkohol umkristallisierte Stearopten stellte lange, nadelförmige, farblose Prismen dar von der Formel: $C_{15}H_{26}O$. Schmelzpunkt 104° C. Der Siedepunkt war 281° C, in Kohlensäure bei 770 mm bestimmt, da die Neigung zur Oxydation sehr groß ist. Die ätherische Lösung entfärbt sich auf Zusatz von Brom nicht, sondern wird dunkelbraun, was auf Abwesenheit von Aethylengruppen deutet. Das Stearopten löst sich nicht in Wasser, wohl aber in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Über die Zusammensetzung des ätherischen Lorbeerblätteröles; von H. Thoms und B. Molle.⁶ In den über 180° siedenden Anteilen konnte Methylchavicol nicht nachgewiesen werden. Die saure Reaktion des Öles ist bedingt durch das Vorhandensein von freier Essigsäure, Isobuttersäure und Valeriansäure (Isovaleriansäure). Die Menge des freien Phenoles beträgt 1,7%, und zwar wurde Eugenol gefunden. Neben freiem Eugenol ist ca. 0,4% desselben verestert in dem Öle enthalten. Die Esterzahl des Öles ergab sich zu 47,10 und es scheinen an der Esterbildung neben Essig-

1. Pharm. Centralh. 1904, 542. 2. Schimmel & Co., Frühjahrsbericht 1904, 98. 3. Ebenda 1904, 59. 4. Dies. Bericht 1903, 308. 5. Chem.-Ztg. 1903, Rep. 284. 6. Arch. d. Pharm. 1904, 160.

säure Valeriansäure und Capronsäure teilgenommen zu haben. Außerdem wurde eine geringe Menge einer festen Säure von der Formel $C_{10}H_{14}O_2$ erhalten, welche in Schüppchen kristallisiert und bei 146 bis 147° schmolz. Pinen konnte nachgewiesen werden, Cineol wurde etwa zu 50% gefunden. Für letzteres ließ sich als Abscheidungs- und Reinigungsmittel analog der Phosphorsäure konzentrierte Arsensäure verwenden. In den Fraktionen 212° bis 230° befand sich Geraniol. Außerdem ließ sich aus diesen Fraktionen durch Wasserabspaltung Terpinen und mit verdünnter Schwefelsäure Terpinhydrat erhalten. Die hochsiedenden Anteile sind sauerstoffhaltig und enthalten wahrscheinlich neben Sesquiterpen auch Sesquiterpenalkohol. Sowohl das ursprüngliche Öl, als auch besonders die hochsiedenden Anteile zeigen in Eisessiglösung bei Einwirkung von Bromdampf oder sehr wenig Salpetersäure eine intensive Blaufärbung.

Über das *Matico-Öl*; von H. Thoms.¹

Über *Maticooöl und Maticokampfer*; von H. Thoms.² Verf. fand, daß die Maticoole des Handels ganz verschieden zusammengesetzt sein können. Der Maticokampfer gehört zur Gruppe der Sesquiterpenalkohole und läßt sich durch verdünnte Schwefelsäure in der Hitze in ein Sesquiterpen überführen.

Über das Öl von *Mentha citrata* Ehrh., einer Pflanze, die in Florida unter dem volkstümlichen Namen »Bergamottminze« bekannt ist, berichteten Schimmel & Co.³ Das aus jungen, nicht blühenden, frischen Pflanzen (ohne Wurzel) in einer Ausbeute von etwa 0,2% erhaltene Öl war von blaßgelber Farbe und besaß einen angenehmen, an Lavendelöl noch mehr als an Bergamottöl erinnernden Geruch: $d_{15}^{\circ} = 0,8826$; $\alpha_D = -5^{\circ}35'$; E.Z. = 31,28 = 10,95% Linalylacetat; löslich in 2 Volumen und mehr 70%igen Alkohols. Von derselben Pflanze stammte ein Destillat aus erfrorzten Blättern, welches in etwa der gleichen Ausbeute erhalten worden war, in seinen Eigenschaften aber von dem vorstehenden Öl abwich: $d_{15}^{\circ} = 0,8895$; $\alpha_D = -1^{\circ}41'$; E.Z. = 111,28 = 38,95% Ester (berechnet auf Linalylacetat); löslich in 2 Volumen und mehr 70%igen Alkohols. Infolge des höheren Estergehalts war der Geruch nach Linalylacetat hier noch stärker als bei dem vorigen Öl.

Oleum Menthae javanicae; von P. van der Wielen.⁴ *Oleum Menthae javanicae*, von *Mentha javanica* Bl. (*Mentha lanceolata* Benth.) stammend, enthält nach Verf. erhebliche Mengen von Pulegon, kann dagegen nicht mit Vorteil auf Menthol oder Menthon verarbeitet werden. Wegen des bitteren Geschmacks läßt es sich nicht als Geschmacks corrigens verwenden, dagegen wegen des angenehmen Geruches in derselben Weise wie Öl. *Menth. Pulegii*.

Über die Wertbestimmung von Pfefferminzöl; von Adalbert Panchaud.⁵ Schimmel & Co. lassen in zwei aufeinander fol-

1. Arch. d. Pharm. 1904, 328. 2. Apoth.-Ztg. 1904, 771. 3. Schimmel & Co., Frühjahrsbericht 1904, 98. 4. Pharm. Weekbl. 1904, No. 46. 5. Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 1904, 126.

genden Operationen den Gehalt an gebundenem Menthol und an Gesamtmenthol feststellen. Für die Praxis erscheint es ausreichend, den Gehalt an Gesamtmenthol zu bestimmen. Dazu werden 6 g Öl in einem 100 ccm fassenden Erlenmeyerkolben mit 10 g Essigsäureanhydrid und 2 g trockenem Natriumacetat $\frac{3}{4}$ Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Man versetzt alsdann mit 20 ccm Wasser, erwärmt $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf ungefähr 50° , läßt abkühlen, bringt die Lösung in einen Scheidetrichter, läßt nach dem Absetzen die untere Schicht ab, gibt 20 ccm Natriumkarbonatlösung (1=20) in den Scheidetrichter, schüttelt kräftig um, läßt die untere Schicht wiederum ab und schüttelt noch zweimal mit je 20 ccm Wasser aus. Dann gibt man etwa 3 g gekörntes Chlorcalcium in den Scheidetrichter, verschließt und schüttelt kräftig, gibt nach einer Viertelstunde abermals 3 g Chlorcalcium hinzu, schüttelt abermals und läßt eine Viertelstunde stehen. Man gießt nun das klare Öl durch die obere Öffnung des Scheidetrichters auf ein trockenes Filter von 4 cm Durchmesser und gibt genau 3 g davon in ein Erlenmeyerkölbchen von 200 ccm Inhalt, fügt 25 ccm $\frac{1}{2}$ Normalalkoholische Kalilauge hinzu und erhitzt auf dem Dampfbade $\frac{3}{4}$ Stunden am Rückflußkühler zum schwachen Sieden. Nach dem Erkalten versetzt man mit 100 ccm Wasser, gibt 4 Tropfen Phenolphthalein hinzu und titriert mit $\frac{1}{2}$ N-Schwefelsäure bis zum Verschwinden der roten Färbung. Die Berechnung erfolgt wie bei der Schimmelschen Methode: Molekulargewicht des Menthols=156, des Menthylacetats=198, Differenz=42, Menge des acetylierten Öles=3, Menge der verbrauchten Kalilauge=a, demnach

$$P = \frac{a \times 15,6}{3 - (a \times 0,042)}$$

Als *Verfälschungsmittel des Pfefferminzöles* beobachteten Parry und Bennett¹ bei verschiedenen Mustern Cedernholzöl. Die Öle waren in 70%igem Alkohol unlöslich und besaßen einen etwas niedrigen Gesamtmentholgehalt.

Kritische Studien über die Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf Menthol; von E. Wedekind und K. Greiner.² Durch Kochen von Menthol und wässriger Formaldehydlösung mit verdünnter Salzsäure, entsteht nach Verff. nicht eine Mentholverbindung $C_{10}H_{18}O \cdot CH_2OH$, sondern eine Mischung aus 2–3% Menthylchlorid, 3–6% Chlormethylmenthyläther, 31–44% Menthol und 51–60% Methylendimenthyläther. Durch Einwirkung von Formaldehydgas oder von Trioxymethylen auf verflüssigtes Menthol entsteht keine neue Verbindung, sondern es liegt ein Gemenge vor, denn in der wässrigen Emulsion läßt sich sämtliches Formalin als freier ungebundener Formaldehyd quantitativ bestimmen. Es sind der Methylendimenthyläther $CH_2(OC_{10}H_{19})_2$ Schmp. 57° und der Chlormethylmenthyläther Sdp. 160 – 162° (bei 16 mm) die einzigen mit Sicherheit bekannten Mentholformaldehydverbindungen.

1. Chem. and Drugg. 1904, 854. 2. Ztschr. f. angew. Chem. 1904. 706.

Öl der Monarda citriodora. Die trockene Droge gab nach W. Brandel¹ 1% rötlich gefärbtes ätherisches Öl. In demselben ist Carvacrol und sein Oxydationsprodukt, Hydrothymochinon, welches die rote Farbe des Öls verursacht, enthalten. Cymen war nicht zugegen, ebensowenig Limonen. Citral gab sich, wie bei allen Vertretern dieser Pflanzengattung, schon durch den Geruch zu erkennen und wurde zu 1,2% ermittelt. Die nicht phenolartigen Körper des Monardaöls wurden in Fraktionen, jede für sich, untersucht, deren Siedepunkt von 165 bis 230° C sich bewegte.

Die Prüfung des Nelkenöls empfiehlt W. H. Simmons² auf die Bestimmung des Berechnungsindex auszuweichen, der bei reinen Ölen dem Eugenolgehalt proportional ist. Bei einem Eugenolgehalt von 83 bis 93% war der Brechungsindex 1,5297—1,5382. Das spez. Gewicht betrug bei 15° 1,0475—1,0606, die optische Drehung $-0^{\circ}35'$ bis $-1^{\circ}0'$.

Opoponaxöl, durch Wasserdampfdestillation aus dem Opoponaxharz gewonnen, untersuchten Schimmel & Co.³ Das Öl zeigte folgende Konstanten: $d_{15}^{\circ}=0,895$, $\alpha_D=-12^{\circ}35'$, V.-Z. 14,5, unlöslich in 1 Vol., nicht ganz klar löslich in 8 Vol. 90%igen Alkohols. Beim Acetylieren des Öles ließ sich eine Zunahme der Verseifungszahl feststellen, woraus sich das Vorhandensein alkoholischer Bestandteile ergibt. Einen mit Wasserdämpfen äußerst schwer flüchtigen Alkohol konnten Verff. nachweisen, der jedoch nur in geringer Menge enthalten war und wahrscheinlich ein Gemenge darstellte. Ferner fanden Verff. ein Sesquiterpen, aus welchem sie ein Chlorhydrat erhielten, welches bei 80° schmolz und nach dem Ergebnis der Elementaranalyse die Formel $C_{15}H_{24} \cdot 3 HCl$ zu haben schien, demnach ein Sesquiterpen mit 3 Doppelbindungen darstellte.

Über *Öl aus Paraguaytee* berichtete H. Haensel.⁴ Die Ausbeute an ätherischem Öl betrug 0,975%. Hiernach stellt sich der Herstellungswert des Öles auf mindestens 1300 M für das Kilo, so daß an eine umfangreiche Verwendung kaum zu denken ist. Immerhin ist das Präparat nicht uninteressant; es besitzt den Geruch und Geschmack des Paraguaytees in konzentrierter Form, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und von dunkelgelber Farbe, sein Schmelzpunkt liegt bei $+26,5^{\circ} C$. Die sonstigen Bestimmungen haben die folgenden Zahlen ergeben: Spezifisches Gewicht bei 15° $=0,8875$, optisches Verhalten $(\alpha)_{D_{10}}^{\circ}=+3,73^{\circ}$, Säurezahl = 61, Verseifungszahl = 91. Das Öl reagiert sauer und ist in Alkohol von 96 Vol.-% leicht, in einem solchen von 80 Vol.-% nur schwer löslich.

Die *chemische Zusammensetzung des Patchouliöles* suchten Schimmel & Co.⁵ zu erforschen. Das verarbeitete Öl besaß folgende Konstanten: $d_{15}^{\circ}=0,9769$, $\alpha_D=-55^{\circ}45'$, S.-Z. = 2,2, V.-Z.

1. Pharmac. Review 1904, 153; d. Pharm. Centralh. 1904, 501. 2. Chem. News 1904, 146; d. Chem. Centralbl. 1904, II. 1126. 3. Schimmel & Co., Herbstbericht 1904, 69. 4. Bericht von Haensel, Pirna, I. Vierteljahr 1904. 5. Schimmel & Co., Frühjahrsbericht 1904, 71.

4,2, V.-Z nach der Acetylierung 15,4. Etwa 97% des Patchouli-öles besteht aus Körpern, die für seinen Geruch fast wertlos sind, davon entfallen etwa 40 bis 45% auf die zwischen 260° und 280° destillierenden Anteile, die in der Hauptsache von einem oder mehreren Sesquiterpenen gebildet werden, der Rest ist für Patchoulialkohol in Anrechnung zu bringen. In den niedrigst siedenden Anteilen konnten Verff. Benzaldehyd in Spuren nachweisen, ferner Eugenol und Zimtaldehyd. Einen Alkohol isolierten Verff., der angenehm nach Rosen roch; vielleicht stellte derselbe einen höheren Alkohol der Fettreihe dar. Ferner erhielten Verff. ein Keton, dessen Semikarbazon bei 134 bis 135° schmolz, und eine durch ihren betäubenden Geruch auffallende Base, welche das spez. Gewicht 1,0148, die optische Drehung $\alpha_D = -9.5'$ und den Brechungsindex bei 20° = 1,54282 besaß und bei 135 bis 140° (3–4 mm Druck) siedete. Die Erforschung der Base werden Verff. fortsetzen. Aus den Sesquiterpenen konnte kein kristallinisches Nitrit, Nitroschlorid oder Nitrosat erhalten werden. Der Patchoulialkohol wurde erhalten aus den oberhalb 140° (8 mm Druck) siedenden Teilen und bildet nach mehrmaligem Umkristallisieren eine farblose bei 56° schmelzende Verbindung. Durch wasserentziehende Mittel konnte davon der Kohlenwasserstoff Patchoulen, eine farblose, cedernartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 255–256° und dem spez. Gewichte 0,9334 erhalten werden.

Patchouliöl. Auf neue Verfälschungsmittel des Patchouliöles machte Simmons¹ aufmerksam und empfiehlt die Bestimmung der Esterzahl neben den üblichen Bestimmungen der physikalischen Konstanten, da er als Fälschungsmittel außer den üblichen wie Cedernholzöl und Cubebenöl Ester oder Ester enthaltende Öle beobachtet hat. Solche verfälschte Öle besitzen geringeres Drehungsvermögen und höhere Verseifungszahlen.

Über die Konstitution des Petersilienapiols und des Dillapiols; von H. Thoms.² Verff. ermittelte die Konstitution des Petersilienapiols als die eines 1 Allyl 2,5 Dimethoxy 3,4 Methylendioxybenzols und die des Dillapiols als die eines 1 Allyl 5,6 Dimethoxy 3,4 Methylendioxybenzols.

Aus *Pfefferöl* stellte H. Haensel³ ein terpenfreies Pfefferöl dar, dessen Dichte bei 15° 0,9072 betrug, während das polarimetrische Verhalten $\alpha_D = -3,99^\circ$ ergab. Die isolierten Terpene besaßen bei 15° ein spez. Gewicht von 0,8567 und polarisierten $\alpha_D = -7,05^\circ$. Bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid auf die Terpene war eine sehr geringe kristallinische Abscheidung zu bemerken, die nach einmaligem Lösen in Chloroform und Wiederausfällen mit Methylalkohol bei ca. 114° schmolz. Zur näheren Prüfung reichte die geringe Menge nicht aus.

Im *Pimentöl* fanden Schimmel & Co.⁴ Cineol, Phellandren,

1. Chem. and Drugg. 1904, 815.

2. Archiv d. Pharm. 1904, 344.

3. Bericht von H. Haensel, Pirna 1904. II. Viertelj. 4. Schimmel & Co., Frühjahrsbericht 1904, 79.

Caryophyllen, Methyleugenol, Eugenol und Palmitinsäure. Die Anwesenheit geringer Mengen Terpenalkohole ist wahrscheinlich, doch konnte kein chemischer Nachweis für dieselben erbracht werden.

Über *Oleum Pini silvestris* und *Oleum Pini Strobi*; von J. Tröger und Alfred Beutin.¹

Über *Primula-Kampfer*; von H. Brunner.² *Primula-Kampfer* bildet frisch destilliert eine farblose, sich an der Luft gelb färbende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,2155 und dem Siedepunkt 255°. Der Kampfer enthält zwei Methoxylgruppen; bei der Verseifung bildet sich aber nicht Salicylsäure, sondern m-Methoxysalicylsäure: $C_6H_3 \cdot (1)COOH \cdot (2)OH \cdot (5)OCH_3$, die als Säure und als Silbersalz bestimmt wurde. Der Schmelzpunkt wurde zu 140° gefunden. Die Säure gibt, wie der Kampfer selbst, intensive Blaufärbung mit Eisenchlorid. Den flüssigen *Primula-Kampfer* hielt Verf. anfangs für ein Gemisch, wofür auch die unwahrscheinliche, von ihm anfänglich gefundene Formel: $C_{12}H_{14}O_5$ zu sprechen schien. Die Abwesenheit von Aldehydgruppen konnte Verf. feststellen. Zum Vergleiche versuchte Verf. eine Synthese des Kampfers durch Herstellung des Methylesters der m-Methoxysalicylsäure und fand, daß dieser Ester: $C_6H_3 \cdot (1)COOCH_3 \cdot (2)OH \cdot (5)OCH_3$ mit dem *Primula-Kampfer* völlig identisch war.

Beitrag zur Analyse der Rosenöle; von Jeancard und Satie.³

Die Bestimmung der Hüblschen Jodzahl zum Nachweis von Verfälschungen im Rosenöl; von F. Hudson-Cox und W. H. Simmons.⁴ Verff. empfehlen zum Nachweise von Verfälschungen im Rosenöl die Bestimmung der Jodzahl nach von Hübl. Sie ließen die Jodlösung 3 Stunden lang im Dunklen auf reines Rosenöl einwirken und ermittelten dessen Jodzahl zu 187 bis 194. Verfälschte Rosenöle zeigen eine höhere Jodzahl, meist Zahlen zwischen 254 und 261. Die üblichen Verfälschungsmittel des Rosenöls haben sämtlich höhere Jodzahlen, z. B. Palmarosaöl 296 bis 307, Geraniumöl 211 bis 225, Citronellaöl 217, Citronellol 217, echtes Geraniol 239, verfälschtes 307, Linalool 280. Citral zeigt die Jodzahl 175.

Salbeiöl hat H. Haensel⁵ sowohl aus breitblättrigem Salbei als auch aus dem gewöhnlichen schmalblättrigen Kraute destilliert und hierbei ganz verschiedene Produkte erhalten, die sich folgendermaßen charakterisieren: Salbeiöl aus breitblättrigem Salbei: Ausbeute 0,879 %, goldgelb, Geruch stark nach Kampfer. $D_{15}^{20} = 0,9084$; $\alpha_D = -10,06^\circ$ Verseifungszahl = 13,5. Verseifungszahl nach der Acetylierung = 43,5, 1 g löst sich in 15 g Spiritus von 80 Vol. % nicht ganz klar. Salbeiöl aus gewöhnlichem schmalblättrigen Salbei: Ausbeute 1,92 %, bräunlich, Geruch: der eigentliche Salbeigeruch.

1. Archiv d. Pharmac. 1904, 521.

2. Schweiz. Wochschr. f. Chem.

u. Pharm. 1904, 305.

3 Bull. de la Soc. chim. de Paris 1904 (3) 934.

4. Brit. and Col. Drugg. 1904, 225.

5. Bericht von H. Haensel, Pirna

1904, II. Viertelj.

$D^{15}_D = 0,9250$; $\alpha_D = +13,36^\circ$, Verseifungszahl = 10,75, Verseifungszahl nach der Acetylierung = 48, 1 g löst sich klar in 0,95 g Spiritus von 80 Vol. %.

Zur Prüfung des ostindischen Sandelholzöles. Bei der Prüfung einer größeren Anzahl Proben von ostindischem Sandelholzöl machte J. D. Riedel¹ die Erfahrung, daß die Anforderungen, welche das Arzneibuch an das Öl stellt, bei weitem nicht ausreichen, um dem Vorkommen minderwertiger, verunreinigter und verfälschter Öle im Arzneihandel zu steuern. Während es auf der einen Seite eine zur Beurteilung des Öles nicht hinreichende Charakteristik gibt, verlangt es andererseits eine Siedetemperatur (300°), welche in der Praxis wohl nur von dem reinsten Santalol erreicht wird. Das optische Verhalten in Verbindung mit der Bestimmung des Santalolgehaltes und der vom Arzneibuche angegebenen Konstanten wird im allgemeinen zur Beurteilung des ostindischen Sandelholzöles genügen. In Fällen, wo eine größere Menge nicht zur Verfügung steht, oder beim Fehlen eines Polarisationsapparates kann eine von Conrady empfohlene Farbenreaktion gewisse Anhaltspunkte geben: Echtes ostindisches Öl bleibt mit einem Gemisch von 9 Teilen Eisessig und 1 Teil Salzsäure (2 Tropfen Öl auf 7,5 ccm des Gemisches) 15 Minuten lang farblos, während die üblichen Verfälschungsmittel (Gurjunbalsam, westindisches Sandelholzöl) mehr oder minder starke rosa, rote oder violett-rote Färbungen geben. — Es wird empfohlen, den Bedarf nur nach Mustern zu decken, welche auch hinsichtlich des optischen Verhaltens und des Santalolgehaltes den Anforderungen genügen, die an ein gutes Sandelholzöl zu stellen sind.

Zur Prüfung von Santalol, Sandelholzöl und verwandten Ölen; von P. Siedler.² Verf. untersuchte eine ganze Reihe von Ölen verschiedener Herkunft. Von einem guten ostindischen Sandelholzöl ist nach Verf. zu verlangen: eine nur sehr geringe gelbliche Färbung, ein nur schwacher Geruch und zwar nach Sandelholz, ein spezifisches Gewicht von 0,975—0,985 bei 15° , ein Drehungsvermögen von -17 bis -19° , Löslichkeit in fünf Teilen 70 %igen (Vol. %) Alkohols, eine Säurezahl bis höchstens 5, eine Acetylverseifungszahl von mindestens 197 und eine Siedetemperatur von 297 bis 305° bei 760 mm Druck.

Zur Untersuchung des Gonosans, eine Auflösung von Harzen der Kawa-Kawawurzel in Santalol empfiehlt P. Siedler³ folgende Methode: Man vermischt 10 g Gonosan in einem 500 ccm fassenden Kolben mit ca. 200 ccm gesättigter Kochsalzlösung und leitet durch das Gemisch 4—5 Stunden lang Wasserdampf. Das Destillat wird mit Kochsalz gesättigt, zunächst im Scheidetrichter getrennt und dann durch Ausschütteln mit Äther von den letzten Resten des Öles befreit. Das im Kolbeninhalt zurückbleibende Harzgemisch wird mit Äther extrahiert, worauf man den Ätherauszug eindickt

1. Apoth.-Ztg. 1904, 88. 2. Ebenda 1904, 795. 3. Ebenda 1904, 799.

und das Harz durch Geruch und Geschmack und die blutrote Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure identifiziert.

Darstellung einer Santalolformaldehydverbindung. Man läßt auf Santalol oder Sandelöl Formaldehyd bei Gegenwart von wässrigen Mineralsäuren einwirken. Die erhaltene Santalolformaldehydverbindung spaltet in den Nieren und der Blase Formaldehyd ab und wirkt so desinfizierend. Sie soll daher zur Heilung von Nephritis und Cystitis Verwendung finden. D. R.-P. 148944. Dr. A. Stephan, Groß-Lichterfelde bei Berlin.¹

Über das ätherische Öl aus Schierlingskraut und Schierlingssamen berichtete H. Haensel.² Schierlingskrautöl (Ol. Conii e herba). Verf. unterwarf das ausgelesene Kraut von Conium maculatum ohne Blüten, also nicht die eigentliche officinelle Droge, — Ph. G. IV schreibt die getrockneten Laubblätter und blühenden Stengelspitzen vor —, der Destillation und erhielt in einer Ausbeute von 0,0765 %, bzw. 0,0783 % bei einer anderen Portion, ein schwarzbraunes, sauer reagierendes Öl von widerlichem Geruch und Geschmack, welches bei niedriger Temperatur Stearopten abschied. $D^{150} = 0,9502$; S.-Z. = ca. 60; V.-Z. = ca. 70 (schwer genau bestimmbar wegen der dunklen Farbe des Öls). Bei der Wasserdampf-Rektifikation gingen nur 25,15 % des rohen Öles über, der fast schwarze Rückstand erstarrte in der Kälte zu einer Kruste. Das rektifizierte Öl ist bräunlich, reagiert sauer und hat ungefähr denselben Geruch wie das rohe. $D^{200} = 0,9310$; (α) $D^{200} = -12,4^\circ$ (in alkoholischer Lösung) V.-Z. = 36. Es löst sich leicht in 90 %igem Spiritus und in etwa 70 Teilen 80 %igem Spiritus. Aus dem oben erwähnten, bei der Rektifikation des Coniumöles bleibenden Rückstand isolierte Verf. durch Ausschütteln in ätherischer Lösung mit Natriumkarbonat eine Säure, die nach dem Reinigen des Natriumsalzes durch Umkristallisieren aus heißem Wasser und der freien Säure aus 70 %igem Alkohol und zuletzt Eisessig bei 62° schmolz und durch das Silbersalz als Palmitinsäure erkannt wurde. Schierlingssamenöl (Ol. Conii e semine). Die Ausbeute an Schierlingssamenöl — 0,0179 % — betrug ungefähr nur den 4. Teil von der des Öls aus dem Kraute. Das Öl ist in rohem Zustande ebenfalls von schwarzbrauner Farbe, besitzt widerlichen Geruch und Geschmack, reagiert aber neutral. V.-Z. = 34; $D^{150} = 0,8949$. Bei der Rektifikation gingen 51 % eines grünlichgelben, in Alkohol von 96 % ziemlich leicht, in 80 %igem schwer löslichen Öls über. $D^{150} = 0,8313$; $\alpha_D = -2,16^\circ$.

Feldthymianöl (Ol. Serpylli). Das unter diesem Namen im Handel befindliche ätherische Öl wird nach H. Haensel³ vorwiegend von Frankreich geliefert, ist aber kein Destillat aus den Blättern oder Blüten von Thymus Serpyllum, sondern wird fabriziert, indem man Thymian mit Salbei, Spick und Pfefferminze mischt und dieses Gemisch abdestilliert. Haensel hat zur Darstellung echten Feldthymianöles das getrocknete Kraut des Feldthymians

1. Apoth.-Ztg. 1904, 169. 2. Bericht von H. Haensel, Pirna, 1904.
II. Viertelj. 3. Ebenda Januar 1904.

verarbeitet und folgendes Resultat erzielt: Die Ausbeute betrug 0,196 %; das Öl zeigte eine bräunliche Färbung und schwach saure Reaktion und hat angenehmen Wohlgeruch wie der konzentrierte Duft der verwendeten Droge. Als weitere Kennzeichen des echten Feldthymianöles verzeichnet Verf. folgende Konstanten: $d_{15}^{\circ} = 0,9144$, $\alpha_{D,20}^{\circ} = -11^{\circ}$, S.-Z. 8,4 und V.-Z. 42,7.

Verfälschtes Spiköl. Nach einer Mitteilung von E. J. Parry und C. T. Bennett¹ befinden sich gegenwärtig Spiköle im englischen Handel, welche mit großer Raffiniertheit gefälscht sind, sodaß sie im allgemeinen bei der Untersuchung den üblichen Anforderungen entsprechen. Das Drehungsvermögen von echtem Spiköl wird gewöhnlich zu $+7^{\circ}$ angegeben. Verf. haben aber gefunden, daß Spiköle mit einem größeren Drehungsvermögen als $+5^{\circ}$ verdächtig sind und daß die oberste Grenze zu $+4^{\circ}$ anzunehmen ist. Das spezifische Gewicht kann zwischen 0,904 und 0,915 schwanken, ohne daß eine Verfälschung vorliegt. Die Löslichkeit in Alkohol wird zumeist nicht richtig angegeben. Verf. haben echtes Öl mit 25 % der meist verwendeten billigen Verfälschungsmittel vermischt und haben in dieser Mischung kaum eine Veränderung des Drehungsvermögens, des spezifischen Gewichtes und der Löslichkeit in 70 %igem Alkohol beobachtet. Verwendet man aber statt 70 %igen Alkohols solchen von 65 %, so wird reines Spiköl von 6 Volumen bei 15° gelöst, während sich bei einer Verfälschung des Spiköls mit 10–15 % fremder Öle hierbei eine Trübung zeigt. Notwendig erscheint zur Prüfung von Spiköl die fraktionierte Destillation. Die gewöhnlichen Verfälschungsmittel sind Terpentinsel, schlechteste Sorten von Rosmarinöl und Safröl. Verf. fanden in einer Probe einen zwischen 230 und 240° übergelenden Bestandteil vom spezifischen Gewicht 0,986, der optisch inaktiv war und die Refraktion 1,498 zeigte: er konnte leicht als Safröl identifiziert werden. Auch eine Bestimmung des Ester- und Alkoholgehalts wird sich als wertvoll zeigen, namentlich wenn eine Verfälschung mit Rosmarinöl vorliegt.

Öl von *Tanacetum boreale* Fisch. stellten Schimmel & Co.² dar. Aus dem halbtrocknen Kraute erhielten sie 0,12 % Öl von gelblicher Farbe und kräftigem Thujongeruch. Es löste sich trübe in etwa 8 Vol. 70 %igen Alkohols unter reichlicher Paraffinabscheidung, $d_{15}^{\circ} = 0,9218$, $\alpha_D = +48^{\circ}25'$. Dem gewöhnlichen Rainfarnöl steht es demnach bezüglich seiner Eigenschaften ziemlich nahe.

Einige Beobachtungen über das durch trockene Destillation erhaltene Terpentinsel machte E. Sundwik.³ Verf. teilte mit, daß das Öl in Finnland sowohl zu technischen, als auch in der Volksmedizin zu arzneilichen Zwecken vielfach angewendet würde. Es sieht nach der Rektifikation dem Terpentinsel des Handels durchaus ähnlich, läßt sich aber durch seinen teerartigen Geruch von dem-

1. Chem. and Drugg. 1903, 43, 1011.
bericht 1904, 101.

2. Schimmel & Co., Herbst-
3. Pharm. Centralh. 1904, 859.

selben leicht unterscheiden. Durch folgende Reaktionen unterscheidet es sich fernerhin vom officinellen Terpentinöl: Es ist nicht imstande, Sauerstoff aufzunehmen, kann also nicht zum Nachweis von Blutfarbstoff angewendet werden, ebensowenig als Antidot gegen Phosphor. Auch mit Jod verbindet es sich im Gegensatz zu gewöhnlichem Terpentinöl entweder gar nicht oder nur sehr langsam. Füllt man eine Flasche mit Chlorgas und läßt einen Streifen Löschpapier, der mit gewöhnlichem Terpentinöl durchfeuchtet wurde, hineinfallen, so bildet sich eine dichte Rauchwolke von Chlorwasserstoff und fein verteilter Kohle, während man bei dem fraglichen Produkt unter den gleichen Umständen nur eine hellgraue bis dunkelgraue Färbung des Papiers und nur eine unbedeutende Entwicklung von Chlorwasserstoffdampf beobachtet. Hierzu kommt noch, daß das durch trockne Destillation erhaltene Terpentinöl weit stärker giftig wirkt, als das gewöhnliche. Es dürfte sich demnach empfehlen, auf dieses eigenartige Produkt, welches als Nebenprodukt der Holzschwelung gewonnen wird, ein wachsames Auge zu haben. Hierzu bemerkte Utz¹, daß er verschiedene Proben Terpentinöl in die Hände bekam, welche zum Nachweise von roher Milch, Blut etc. nicht zu verwenden waren. Sämtliche derartige Proben konnten durch die von Sundwik empfohlenen Reaktionen als durch trockene Destillation gewonnene Terpentinöle gekennzeichnet werden. Derartige Öle können nach Utz durch die vom D.A.-B. IV angegebenen Untersuchungsmethoden nicht erkannt werden, höchstens fällt der etwas eigenartige Geruch auf.

Über *Griechisches Terpentinöl* machte Utz² Mitteilungen. Die Verf. zur Verfügung stehende Probe besaß ein spezifisches Gewicht von 0,86342 bei 15° C.; zwischen 150 und 155° C. lag der Siedepunkt. Bei dieser Temperatur ging fast das ganze Öl über; es hinterblieb nur eine ganz geringe Menge eines schwach gelb gefärbten Rückstandes, der nur schwach nach Terpentinöl roch. In 12 T. Weingeist war das Öl vollständig klar löslich. Refraktion bei 15° C. im Abbeschen Refraktometer 1,4678 = 62,9 Skalenteile des Zeißschen Butter-Refraktometers. Polarisation im 200 mm-Rohr + 77,34. Dambergis³ hat folgende Werte gefunden: Spezifisches Gewicht bei 15° C. 0,8672, Polarisation (Wild, 200 mm) + 73,4, Siedepunkt 155—157° C., Säurezahl 0, Esterzahl 0, Verseifungszahl 0, Jodzahl 357. — Das von ihm untersuchte griechische Harz hat folgende Bestandteile: Kolophonium 78,57 %, Terpentinöl 17,04 %, Verlust bei 100° C. 14,04 %, Asche 0,14 %, Säurezahl, direkt 149, Esterzahl 6, Verseifungszahl, heiß, 155.

Nachweis von raffiniertem Kienöl im Terpentinöl; von H. Herzfeld.⁴ Verf. hat in der schwefligen Säure ein Reagens gefunden, das es gestattet, jedes raffinierte Kienöl als solches zu erkennen. Wenn man in einem Reagensglase gleiche Teile Kienöl

1. Pharm. Zentralh. 1904, 1007. 2. Apoth.-Ztg. 1904, 678. 3. Österr. Chem.-Ztg. 1904, Nr. 14. 4. Ztschr. f. öf. Chem. 1904, 382.

und einer Lösung von schweflicher Säure schüttelt, dann färbt sich die obere Kienölschicht gelblichgrün. Die Substanz zu ermitteln, welche diese Reaktion bewirkt, ist dem Verf. nicht gelungen; ebensowenig gelang es aber auch, diese Reaktion irgendwie zu zerstören. Es können mit ihrer Hilfe noch 10% raffiniertes Kienöl im Gemisch mit reinem Terpentinöl nachgewiesen werden.

Zur Prüfung des Terpentinöls auf Mineralöl und quantitativen Bestimmung des letzteren empfiehlt H. Herzfeld¹ an Stelle der bisher gebräuchlichen rauchenden Salpetersäure² die Anwendung konzentrierter und rauchender Schwefelsäure. Mischt man 1 Teil Terpentinöl unter Kühlung mit 4 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und läßt das Gemisch in einem engen, geteilten Zylinder 10–12 Stunden stehen, so scheidet sich 8–9% des angewandten Terpentinöls ab. Läßt man dann die untere dunkelbraune Schicht ablaufen und schüttelt nochmals mit 3–4 Teilen rauchender Schwefelsäure, so scheidet sich bei mehrstündigem Stehen nur noch 1–2% ab. Enthält das Terpentinöl Mineralöl, so wird dieses von der Schwefelsäure kaum angegriffen und man erhält entsprechend größere Schichten, die ein Maß für die Menge des vorhandenen Mineralöls ergeben.

Zur Prüfung des Terpentinöls auf fremde Öle und Naphthaprodukte empfiehlt R. A. Worstell³ die Feststellung der Jodabsorptionsfähigkeit. Die Jodabsorption des reinen Terpentinöls ist 373, was äquivalent einer Absorption von 4 J für $C_{10}H_{16}$ ist. 0,1 g des Öles wurde mit 40 ccm v. Hüblscher Lösung in einer mit Glasstopfen versehenen Flasche sechs Stunden stehen gelassen. Das überschüssige Jod wurde dann zurücktitriert. Die Absorption der gewöhnlich zur Verfälschung verwendeten Stoffe wurde wie folgt gefunden: Harzessenz 185%, Harzöl 97%, Kerosin 0, Naphtha 0, raffiniertes Holzterpentinöl 212%, wasserhelles Holzterpentinöl 328%.

Über Darstellung von Jodterpin; von Mas und Guindal.⁴ Läßt man Jod auf Terpinhydrat einwirken, so entsteht ein neuer Körper, der sich durch seine physikalischen und chemischen Eigenschaften wesentlich von seinen Komponenten unterscheidet. Verf. haben eine Darstellungsmethode gefunden, die sehr einfach ist. Jod und Terpinhydrat werden in gleichen Gewichtsmengen möglichst fein zerrieben, in einer Schale gemischt und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Die Vereinigung der beiden Körper geht in der Wärme, je nach dem Grade der Feinheit des Pulvers, zu dem beide zerrieben worden sind, sehr schnell vor sich, in der Kälte bleibt sie aus. Das von den Verfassern erhaltene Präparat ist flüssig, in dicker Schicht schwarz, in dünner rot, von eigentümlichem an Terpinhydrat, jedoch nicht an Jod erinnerndem Geruch. Seine Konsistenz gleicht der des Ichthyols, dem es überhaupt ziemlich ähnelt; sein Geschmack ist etwas aromatisch. Das spezifische Gewicht beträgt 1,19 bei 15°, der Siedepunkt liegt zwischen 165

1. Ztschr. f. öffentl. Chem. 1903, 454.

2. Dies. Bericht 1903, 525.

3. Chem.-Ztg. 1904, 276.

4. El Monitor de la Farmacia 1903, 430.

und 175°. Jodterpin ist löslich in Äther, Petroläther, Chloroform, Benzin, leicht mischbar mit Wasser unter Bildung einer braunroten Flüssigkeit und endlich zu 10 % in absolutem Alkohol löslich. Jodterpin wird, da es rechnungsgemäß 50 % Jod enthält und von der Haut leicht resorbiert wird, als Jodoformersatz empfohlen. Angewendet wird es nach Ansicht der Darsteller am besten in Form von Salben, kann jedoch auch in Pulverform, zu 20 % mit sterilisiertem Kaolin gemischt, angewendet werden.

Über das Öl von *Umbellularia californica* berichteten Fr. B. Power und Fr. H. Lees.¹ In einem Öle, welches die Konstanten $d_{16}^{\circ} = 0,9483$, $\alpha_D - 22^{\circ}$ besaß und vollständig löslich war in 1,5 Teilen 70 %igen Alkohols konnten Verff. nachweisen: Spuren von Ameisensäure und höhere Fettsäuren, Eugenol, l-Pinen (6 %), Cineol (20 %), Eugenolmethyläther (10 %) und kleine Mengen Safrol sowie ein Keton, welches Verff. Umbellon benannten. Die Konstanten des letzteren waren $d_{16,5}^{\circ} = 0,9614$, $\alpha_D = -36^{\circ}33'$, Sdp. 218° bei 752 mm.

Über die Wertbestimmung des Zimtolés; von Adalb. Panchaud.² Die folgende Methode schließt sich in ihrem ersten Teile, der Bindung des Zimtaldehyds durch Natriumbisulfit, an das Schimmelsche Verfahren an, weicht dann aber darin ab, daß die nichtaldehydischen Bestandteile nach dem Erkalten der Lösung durch Ausschütteln mit Äther entzogen werden, daß der Äther verdunstet und der Rückstand gewogen wird. Die Ergebnisse stimmen gut mit den nach Schimmel & Co. erhaltenen Zahlen überein. — 10 g Zimtol werden in einen Erlenmeyerkolben von 150 ccm Inhalt gegeben und mit 20 ccm einer etwa 30 %igen Natriumbisulfitlauge von 1,375—1,383 spezifischem Gewicht versetzt. Man erwärmt unter beständigem Umschwenken auf dem Dampfbade und setzt, nachdem sich die anfänglich gebildete gelbe Masse gelöst hat, nach und nach noch 40 ccm Natriumbisulfitlauge zu, wobei man nach jedem Zusatz unter Umschwenken so lange erwärmt, bis sich die neue Ausscheidung gelöst hat. Man läßt erkalten, bringt die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter und spült den Kolben zweimal mit je 10 ccm Äther aus. Den Äther bringt man ebenfalls in den Scheidetrichter, gibt noch 10 ccm Äther hinzu und schüttelt kräftig durch. Nach Trennung der Schichten läßt man die wässrige Schicht ab, bringt die ätherische Lösung in einen tarierten Erlenmeyerkolben von 150 ccm Inhalt, schüttelt nochmals mit 20 ccm Äther aus, dampft die vereinigten ätherischen Lösungen ab, trocknet $\frac{3}{4}$ Stunden bei 95—100° und wägt.

Bestimmung des Zimtaldehyds im Zimtol. Die Methode von Hanus³ zur Bestimmung des Zimtaldehyds haben Schimmel & Co.⁴ einer Nachprüfung unterzogen und fanden, daß dieselbe sehr brauchbar ist und bis auf etwa 1 % stimmende Resultate gibt. Sch. & Co.

1. Journ. Chem. Soc. 1904, 629. 2. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharmac. 1904, 726. 3. Dies. Bericht 1903, 590. 4. Schimmel & Co., Frühjahrsbericht 1904, 17.

empfehlen, das Öl vor dem Wasserezusatz in 10 ccm Alkohol (95—96 Vol. %ig) zu lösen. Bei den Zeylonzimtölen fanden Sch. & Co. wie auch Hanus recht beträchtliche (bis zu 8%) Differenzen gegenüber der Natriumbisulfitmethode.

Zur Unterscheidung von chinesischem Zimtöl und Zeylon-Zimtöl empfiehlt Billon¹ eine Methode, welche Schimmel & Co.² nachprüften. Letztere fanden im Gegensatz zu Billon, daß das Filtrat von Zeylon-Zimtöl farblos bleibt während dasjenige von chinesischem Zimtöl schwach grünlich gefärbt wird. Sch. & Co. halten diese Farbreaktion jedoch als Unterscheidungsmittel der beiden Zimtöle für nicht brauchbar.

Aus Japan erhielten Schimmel & Co.³ ein Öl übersandt, welches aus den Blättern und jungen Zweigen des japanischen Zimt- oder Kassiarindenbaumes, *Cinnamomum Loureirii* Nees, erhalten wird und in Japan den Namen *Oil of Nikkei* führt. Der Nikkeibaum findet sich in den heißesten Gegenden Japans, nämlich in den Provinzen Tosa und Kii. Das in einer Ausbeute von etwa 0,2% gewonnene Öl ist von hellgelber Farbe und besitzt einen angenehmen, an Zitral und Zeylon-Zimtöl erinnernden Geruch. Die übrigen Eigenschaften sind folgende: $d_{15}^{\circ} = 0,9005$; $\alpha_D = -8^{\circ}45'$; S.-Z. = 3,01; E.-Z. = 18,6; löslich in 2—2,5 Vol. u. m. 70%igen Alkohols mit Opaleszenz, klar löslich im gleichen Volumen u. m. 80%igen Alkohols. Das Öl enthält 27% Aldehyde, die größtenteils aus Zitral bestehen (Smp. der α -Zitryl- β -Naphthocinchoninsäure 199°). Beim Fraktionieren der nicht aldehydischen Anteile wurden Cineol und Linalool ($d_{15}^{\circ} 0,8724$; $\alpha_D -17^{\circ}$; $n_{D_{20}}^{\circ} 1,46387$) gefunden; von letzterer Verbindung dürften wenigstens 40% in dem Öle enthalten sein. Im Gegensatz zu einem früher von Schimoyama aus der Wurzelsrinde desselben Baumes erhaltenen Destillat, welches auch erheblich schwerer war als das hier besprochene, enthielt das untersuchte Öl keinen Zimtaldehyd.

Zitronellöl. H. Haensel⁴ hat neben dem Zeylon-Zitronellöl auch Java-Zitronellöl zur Darstellung von terpenfreiem Zitronellöl verwendet und gibt als Charakteristikum für beide Präparate die folgenden Zahlen. Terpenfreies Java-Zitronellöl: $d_{15}^{\circ} = 0,8897$, $\alpha_D = +0^{\circ}10'$, Gesamtgehalt an Alkoholen der Formel $C_{10}H_{18}O = 96,37\%$. Löslichkeit: 1 Gewichtsteil löst sich klar in 9 Gewichtsteilen Spiritus von 70 Vol. %, oder 80 Gewichtsteilen Spiritus von 60 Vol. %. Terpenfreies Zeylon-Zitronellöl: $d_{15}^{\circ} = 0,9113$, $\alpha_D = -4^{\circ}24'$, Gesamtgehalt an Alkoholen der Formel $C_{10}H_{18}O = 72,5\%$. Löslichkeit: 1 Gewichtsteil ist löslich in 53 Gewichtsteilen Spiritus von 70 Vol. %, oder 200 Gewichtsteilen Spiritus von 60 Vol. %. Die letztere Lösung ist jedoch, obgleich Ölperlen nicht mehr sichtbar sind, nicht völlig klar. Nebenbei bemerkte Verf., daß die bei der Bearbeitung des Java-Zitronellöles isolierten Terpene

1. Dies. Bericht 1903, 315. 2. Schimmel & Co., Frühjahrsbericht 1904, 19. 3. Ebenda, Herbstbericht 1904, 100. 4. Ber. von H. Haensel, Pirna, Januar 1904.

ein spezifisches Gewicht von 0,8543 bei 15° C. besaßen und bei 20° C. eine optische Drehung von $-83^{\circ}41'$ beobachtet wurde.

Zur Bestimmung des Verfälschungsmittels im Zitronellöl wird nach Kellway Bamber¹ eine Mischung von genau 2 ccm reinem, säurefreiem Kokosöl und genau 2 ccm des zu untersuchenden Zitronellöls mit 20 ccm 83%igen Alkohol in einem graduieren, mit Glasstopfen versehenen Zylinder, dessen untere Hälfte etwas verengt ist und feinere Teilung trägt, eine Minute geschüttelt, und hierauf eine halbe bis eine ganze Minute zentrifugiert. Die Untersuchung ist bei 29 bis 30° C. auszuführen; sie nimmt 3 bis 4 Minuten in Anspruch. Etwa vorhandene Verfälschungsmittel werden durch das Kokosöl aufgelöst; ihre Menge ist aus der Volumenzunahme des Öles zu erkennen. So würde z. B., wenn das Volumen des Öls nach dem Schütteln 2,45 ccm beträgt, das untersuchte Zitronellöl 0,45 ccm = 22,5% fremde Bestandteile enthalten. Von Zeit zu Zeit sind Kontrollbestimmungen mit reinem normalen Zitronellöl auszuführen, um etwaige, aus der Verwendung verschieden starken Alkohols sich ergebende Fehler auszuschließen.

Verfälschtes Zitronellaöl; von Ernes J. Parry und C. T. Bennet.² Verff. haben eine Sendung Zitronellaöl unter den Händen gehabt, welches durch Zusatz von 20% Alkohol verfälscht war. Dasselbe hatte das spez. Gew. 0,899, die optische Drehung war -12° , die Refraktometerzahl = 1,4578, der Geraniolgehalt = 50%.

Verfahren zur Darstellung von Pseudojonon durch Kondensation von Citral mit Aceton unter Ausschluß von Wasser. D. R.-P. 147 839 von Farbenfabriken von vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. In ein Gemisch von 200 Teilen Citral und Aceton werden 3 Teile Natriumamid in kleinen Mengen unter öfterem Kühlen mit Eiswasser allmählich eingetragen, nach zwei- bis dreistündigem Stehen wird Wasser und Äther zugefügt, angesäuert, ausgewaschen, getrocknet und endlich unter vermindertem Druck destilliert. Bei 140 bis 160° und 15 mm Druck geht das Pseudojonon über.³

Verfahren zur Darstellung von Homologen des Pseudojononhydrats. D. R.-P. 150 771. P. Coulin in Genf. Diese zur Riechstoffdarstellung zu verwendenden Homologen werden dargestellt, indem man auf Homologe des Pseudojonons in der Kälte konzentrierte Mineralsäuren in einer Menge einwirken läßt, welche geringer ist als die zur Darstellung der Homologen des Ionons erforderliche Säuremenge.⁴

Die *Löslichkeit von künstlichem Moschus in Alkohol* ist nur eine geringe (wasserfreier Alkohol löst etwa 1,5%). Nach Koehler⁵ kann man unter Verwendung von Benzoesäurebenzylester, in welchem sich der künstliche Moschus bis zu 20% löst, durch Vermischung

1. Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 340. 2. Chem. and Drugg. 1903, 48, 1061. 3. Pharm. Centralh. 1904, 556. 4. Ebenda 849. 5. Pharm. Ztg. 1904, 1088.

solcher Lösungen mit Alkohol leicht konzentriertere Lösungen herstellen.

Über künstlichen Moschus berichteten Fr. Fritzsche & Co.¹ Das absolut reine Präparat kristallisiert in farblosen, diamantblitzenden Kristallen vom Schmp. 113°. Je reiner der künstliche Moschus ist, um so schwerer ist er in Alkohol löslich; durch Zusätze kann man ihn leichter löslich machen. In 100 g warmem 95%igen Alkohol löst sich nur 1 g Moschus, der bei längerem Stehen in der Kälte aber wieder auskristallisiert. Setzt man zu gleicher Zeit dem Alkohol andere Riechstoffe hinzu, z. B. Heliotropin, Geraniol, Bergamottöl, Lavendelöl, Kumarin, Terpeneol etc., oder auch nur Fixierungsmittel, wie Benzoetinktur, Iristinktur etc., so wird der Moschus viel löslicher; verdünnter Moschus ist daher zuweilen bequemer verwendbar als ganz reiner. Der künstliche Moschus wird bekanntlich häufig mit Acetanilid verschnitten. Ein Produkt, das in kochendem Wasser schmilzt, ist immer verfälscht.

Darstellung synthetischer Blumengerüche. Zur Herstellung möglichst natürlich duftender Blumengerüche wird Mischungen anderer künstlicher oder natürlicher Riechstoffe der bei etwa 160° unter 10 mm Druck siedende Alkohol $C_{15}H_{26}O$ vom spez. Gew. 0,885 und dem Brechungsindex $n_D = 1,488$, dessen entsprechender Aldehyd ein Semikarbazon vom Schmp. 133–135° liefert, zugesetzt, oder es werden natürliche Blütenöle durch Zusatz dieses Alkohols verstärkt und verbessert. Beispielsweise verwendet man zur Darstellung künstlichen Kassiahlütenöles 550 Gew.-T. Salicylsäuremethylester, 200 Gew.-T. Benzylalkohol, 200 Gew.-T. des oben genannten Alkohols, 80 Gew.-T. Linalool, 12 Gew.-T. Geraniol, 28 Gew.-T. Terpeneol, 20 Gew.-T. Jonon, 60 Gew.-T. Ionon, 20 Gew.-T. Dekylaldehyd und 30 Gew.-T. Kuminaldehyd. D. R.-P. 150501. Haarmann & Reimer, G. m. b. H., Holzminden.²

Gewinnung eines neuen Riechstoffes, Farnesol. Aus dem Cassiaöl läßt sich eine bisher noch nicht bekannt gewordene, vom Erfinder mit dem Namen »Farnesol« belegte Substanz von angenehmem, durchdringendem Blumengeruch isolieren. Farnesol findet sich in gewissen ätherischen Ölen neben anderen Riechstoffen, in anderen Ölen hingegen mit chemischen Verbindungen von geringer Riechkraft vereinigt. Es ist ein der Formel $C_{15}H_{26}O$ entsprechender Sesquiterpenalkohol, und man kann ihn, wenn auch sehr schwierig, aus den Ölen mittels fraktionierter Destillation abscheiden. Farnesol zeigt die Eigenschaft eines primären oder sekundären Alkohols. Um ihn rein herzustellen, unterwirft man farnesolhaltige Öle, am besten die bei 150–200° C. unter 20 mm Druck siedende Fraktion der Einwirkung von Säureanhydrideu, wie Phthalsäure-, Kampfersäureanhydrid, reinigt die entstehenden Ester und regeneriert den Alkohol durch Verseifen. Beispielsweise verseift man zunächst Ambrettaöl in verdünnter alkoholischer Lösung mittels Ätzalkalis und erhält durch Extraktion oder Wasserdampfdestillation ein

1. Apoth.-Ztg. 1904, 197. 2. Ebenda 383.

Rohöl, welches im Vakuum fraktioniert wird; 100 T. dieses Rohfarnesols werden mit 100 T. Benzol vermischt und nach Zusatz von 60 T. Phthalsäureanhydrid mehrere Stunden auf 125° erhitzt. Nach dem Erkalten behandelt man die Masse mit Wasser und Sodalösung, extrahiert die alkalische Flüssigkeit mehrmals mit einem geeigneten Lösungsmittel, destilliert mit Wasserdampf in Gegenwart überschüssigen Alkalis und fraktioniert den Sesquiterpenalkohol schließlich im Vakuum, indem man die bei 155–165° C. unter 10 mm Druck siedende Fraktion getrennt auffängt. Reines Farnesol siedet bei 160° unter 10 mm; seine Dichte beträgt 0,885 bei 18° und der Brechungsexponent $n_D = 1,4888$. Farnesol zeigt einen sehr milden, nachhaltigen Blumengeruch und soll für sich oder als Ausgangsmaterial für neue Derivate Verwendung finden. Franz. Pat. 328146. Fabriques de Produits de Chimie organique de Laire.¹

5. Alkaloide.

Zur Identifizierung der Alkaloide mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes; von P. Kley.²

Über die Einwirkung von Alkaloiden auf gewisse Oxydationsvorgänge; von E. Feder.³

Reaktionen für den mikroskopischen Nachweis organischer Basen; von H. Behrens.⁴ Verf. hat Kennzeichen für größere Abteilungen organischer Basen aufgestellt und die Zerlegung einzelner Gruppen mit mikrochemischen Reaktionen weiter verfolgt. Zum Nachweis der Alkaloide hat Verf. letztere in 7 Gruppen eingeteilt und für die Alkaloide der einzelnen Gruppen spezielle Reaktionen zur Unterscheidung angegeben.

Arsensäurehaltige Schwefelsäure als Alkaloidreagens; von L. Rosenthaler und F. Türk.⁵ Die Reaktionen der arsensäurehaltigen Schwefelsäure mit einigen Opiumalkaloiden wie Morphin, Apomorphin und Kodein finden sich bereits in der Literatur angegeben. Nach Verff. ist diese Flüssigkeit geradezu ein spezifisches Reagens auf Opiumalkaloide. Wenigstens haben alle daraufhin geprüften Opiumalkaloide mit arsensäurehaltiger Schwefelsäure charakteristische Färbungen gegeben, wobei allerdings zu bemerken ist, daß die durch das Reagens verursachten Farbreaktionen von Cryptopin, Papaverin und Thebain nicht wesentlich anders sind, als diejenigen, welche die genannten Alkaloide mit reiner Schwefelsäure geben. Von Interesse ist, daß die dem Narkotin verwandten Alkaloide Hydrastin und Hydrastinin auch in ihrem Verhalten gegen arsensäurehaltige Schwefelsäure diesem Alkaloid nahestehen. Arsensäurehaltige Schwefelsäure gab keine bemerkenswerte Farbenerscheinung mit Strychnin, Brucin, Koffein, Antipyrin, Thallin,

1. Chem.-Ztg. 1904, 807. 2. Rec. trav. chim. Pays-Bas 22, 1903, 367; Ztschr. f. anal. Chem. 1904, 160. 3. Dissertation, Strassburg 1904. 4. Ztschr. f. anal. Chemie 1904, 383. 5. Apoth.-Ztg. 1904, 186.

Atropin, Emetin, Physostigmin, Pilokarpin, Kokain, Kantharidin, Spartein, Nikotin und Koniin. Ebenso negativ verhielten sich die Bitterstoffe Pikrotoxin und Santonin.

Die Reaktionen einiger Alkaloïde gegen Bromwasser; von H. Siemssen.¹ Es wurde in allen Fällen Bromwasser, welches bei 20° gesättigt war, angewendet. Atropinsulfat gab zuerst eine gelbliche Fällung, welche nach längerem Stehen verschwindet, Apomorphinchlorhydrat wurde schmutzig orange gelb, Brucin gab erst nach längerem Stehen rosa Fällung, Cocain gab sofort hellgelben voluminösen Niederschlag, welcher im Fällungsmittel unlöslich war. Morphinchlorhydrat war nach längerem Stehen farblos, Strychninnitrat gab schokoladenbraune Fällung, welche auch nach längerem Stehen nicht verschwand.

Über die Farbenreaktionen einiger Alkaloïde; von J. B. Battandier.² 1. *Chinin und Chinidin.* Auf eine in einem Reagensglase befindliche, nicht zu stark saure Lösung von Chinin oder Chinidin läßt man Bromdampf einwirken und schüttelt um: die Lösung verliert ihre Fluoreszenz und färbt sich schwach gelb. Nun fügt man einen Tropfen Kupfersulfatlösung, dann tropfenweis Ammoniakflüssigkeit hinzu, wobei man nach Zusatz eines jeden Tropfens umschüttelt. Beim ersten Tropfen wird die Lösung pfirsichblüt farben, beim zweiten färbt sie sich dunkler, wird dann violett und endlich grün. Mineralsäuren rufen in dieser grünen Flüssigkeit — je nach der angewandten Säure — eine violette oder blaue Farbe hervor, welche auf Zusatz von Alkali wieder in Grün übergehen. Die pfirsichblüt farbene oder violette Lösung wird durch Mineralsäuren grün gefärbt. Fügt man zu der mit Bromdampf behandelten Chininlösung einen oder zwei Tropfen Ammoniak hinzu, so erhält man die bekannte Thalleiochinreaktion; auf Zusatz von einem Tropfen Kupfersulfatlösung zu der grünen Lösung entsteht eine dunkelblaue Färbung, die durch Mineralsäuren nicht verändert wird. Die beschriebenen Reaktionen lassen sich auch erhalten, wenn man statt des Bromdampfes Chlorwasser anwendet, indessen sind die dann mit Mineralsäuren hervorgerufenen Färbungen matt und weniger schön. 2. *Chelidonin und Narceïn.* Verf. hat früher³ Farbenreaktionen beschrieben, welche das Chelidonin mit Phenolen in schwefelsaurer Lösung gibt. Wangerin⁴ wies später darauf hin, daß das Narceïn in der Wärme analoge Reaktionen zeige. Demgegenüber stellte Verf. fest, daß die Reaktion bei Narceïn regelmäßig durch die infolge der Einwirkung der Schwefelsäure entstehende Braunfärbung verdeckt werde und garnicht mit der prachtvollen Karminfarbe, welche Chelidonin mit einer Lösung von Guajakol in konzentrierter Schwefelsäure gibt, verglichen werden könne. Indessen geben Chelidonin und Narceïn mit Gallusgerbsäurelösung die gleiche Grünfärbung.

1. Pharm.-Ztg. 1904, 92.

2. Journ. Pharm. et Chim. 1904, 151.

3. Dies. Bericht 1895, 421.

4. Ebenda 1902, 879.

Über die Methoden zur Bestimmung von Alkaloiden in den gegenwärtigen Pharmakopöen und ihre Verwendbarkeit für die Neuauflage (editio VIII) der österreichischen Pharmakopöe; von E. Weiß.¹

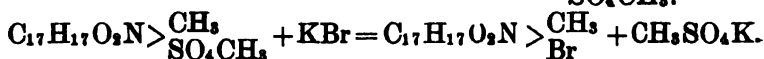
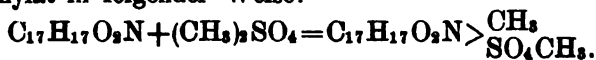
Die Panchaudsche Methode der Alkaloidbestimmung von Drogen; von E. Beuttner.² Verf. hält die von Panchaud³ zur Bestimmung von Alkaloiden in Drogen gemachten Vorschläge für sehr zweckentsprechend. Die Methode ist rasch und bequem ausführbar und gibt gute Resultate.

Neutralen Äther zur Alkaloidbestimmung stellt man sich nach Léger⁴ in folgender Weise her. Man versetzt Äther mit einigen Tropfen Jodeosin und schüttelt dann mit Wasser durch. Bei Anwesenheit von einer Spur Säure erscheint das Wasser farblos. Man gibt dann $\frac{1}{10}$ N-Kalilauge bis zur Rosafärbung zu und läßt letztere wieder durch 1 bis 2 Tropfen $\frac{1}{10}$ N-Säure verschwinden. Der wasserhaltige Äther wird alsdann abgezogen und zur Alkaloidbestimmung verwendet.

Pyridinfreies Ammoniak zur Alkaloidbestimmung erhält man nach E. Léger⁵ am besten durch wiederholtes Ausschütteln der Ammoniakflüssigkeit mit Chloroform. Bei Anwendung so vorbereiteten Ammoniaks vermeidet man Titrationsfehler, da das Pyridin in die üblichen Alkaloidlösungsmittel übergeht. Auch empfiehlt sich die Anwendung absolut pyridinfreien Ammoniaks deshalb, weil das Pyridin den zur Wägung gelangenden Alkaloiden sehr hartnäckig anhaftet und auch durch längeres Trocknen bei 100° C. nur schwer vollkommen zu entfernen ist.

Über die quaternären Ammoniumverbindungen der Alkaloide; von M. Scholtz und K. Bode.⁶

Ein neues Verfahren der Darstellung von Brommethylen und anderen quaternären Salzen der Alkaloide. J. D. Riedel⁷ hat ein von Pschorr aufgefundenes und zum Patent angemeldetes Verfahren zur Alkylierung von Alkaloiden durch Dimethyl- bzw. Diäthylsulfat erworben, welches namentlich zur Anwendung bei empfindlichen Alkaloiden, wie z. B. Apomorphin empfohlen wird. Die hierbei zunächst entstehenden methylschwefelsauren Salze der methylierten bzw. äthylierten Alkaloide werden mit den gesättigten Lösungen von Salzen beliebiger Säuren umgesetzt und gleichzeitig ausgesalzen. Die Reaktion verläuft beispielsweise beim Apomorphinbrommethylat in folgender Weise:



Es wurden auf diese Weise dargestellt und beschrieben: Methyl-

1. Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1904, 109, 133, 157, 185.
2. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1904, 15. 3. Dies. Bericht 1903, 318. 4. Journ. de Pharm. et de Chim. XIX, No. 7. 5. Journ. de Pharm. et Chim. XIX, No. 7; d. Pharm. Ztg. 1904, 377. 6. Arch. d. Pharmac. 1904, 568. 7. Apoth.-Ztg. 1904, 29.

atropiniumbromid und die entsprechende Chlorverbindung, Methylstrychniniumbromid, die entsprechende Äthylverbindung, die bezügliche Chlormethylverbindung, Methylstrychniniumsulfat, -nitrat, Methyl- und Äthylbruciniumbromid, Methylbruciniumnitrat, Methylchininiumbromid, -chlorid, -sulfat, -nitrat und Dimethylchininiumbromid. Mit dem Strychninum methylobromatum wurden eingehende pharmakologische Versuche angestellt, wodurch nachgewiesen wurde, daß die Anlagerung von Methylbromid an Strychnin dessen Krampfwirkung in eine curareähnliche verwandelt.

Chinabasen. Über die Reinigung des Chininsulfates berichteten Martinotti und Castellini¹ folgendes: Man kann eine Trennung des Chininsulfates von den dasselbe begleitenden harzartigen Substanzen darauf begründen, daß in vollkommenen neutralen Flüssigkeiten die harzartigen Produkte beim Umkristallisieren in Lösung bleiben und in verdünnten und chininarmen Flüssigkeiten, die noch von solchen Substanzen verunreinigt sind, diese durch Alkalien zuerst als viskoser Brei niedergeschlagen werden. Jedoch ist, namentlich in der Kälte, die Fällung des Harzkuchens nicht immer vollständig und andererseits enthält dieser Kuchen noch kristallisiertes Alkaloid.

Zur Prüfung von Chininsalzen auf unkristallisierte Alkaloïde läßt sich nach Martinotti und Castellini² das Vermögen des Natriumkarbonats, dieselben aus heißer Lösung abzuscheiden, heranziehen. Versetzt man z. B. eine Lösung von salzsaurem Chinin bei Siedehitze mit etwas Soda, so entfärbt sich die Flüssigkeit sofort und es scheidet sich am Boden des Gefäßes eine schwarze, sirupöse bis harzige Masse der verunreinigenden Alkaloïde ab, sofern solche vorhanden waren.

Über die Thalleiochinreaktion; von Léger.³ Nach Angaben der schweizerischen und italienischen Pharmakopöe soll man mittelst der Thalleiochinreaktion den Gehalt einer Chinarinde an Chinin abschätzen können. Die Versuche des Verfassers können dies indessen nicht bestätigen. Er brachte in zwei Reagensgläser je 10 ccm verdünnten Bromwassers (hergestellt aus 1 ccm gesättigten Bromwassers auf 100 ccm Wasser); in dem einen Reagensglase mischte er dann das Bromwasser mit 1 ccm einer Chininlösung 2:100 (mit 5 Tropfen Ammoniakflüssigkeit): es trat die charakteristische Grünfärbung auf. Das Bromwasser im zweiten Reagensglase versetzte er mit einer Chininlösung 6:100 (mit 5 Tropfen Ammoniakflüssigkeit): die Reaktion war in diesem Falle eher schwächer als bei dem ersten Versuche, trotzdem die Chininmenge dreimal größer war.

Zur Prüfung des Chininsulfates auf seinen Gehalt an Cinchonidinsulfat verfährt man nach Paul⁴ folgendermaßen: Man löst 1 g Chininsulfat in 100 ccm kochendem Wasser, läßt gut

1. Boll. Chim. Farm. 1904, No. 15; d. Pharm. Ztg. 1904, 989. 2. Ebenda Nr. 15; d. Pharm. Ztg. 989. 3. Répert. de Pharm. 1904, 254. 4. Chem. and Drugg. 1904, Nr. 1284.

abkühlen, filtriert von dem ausgeschiedenen Chininsulfat ab, dampft das Filtrat auf 30 g ein, läßt wieder abkühlen, filtriert durch Baumwolle und ergänzt das Filtrat auf 30 ccm, indem man die Baumwolle mit wenig Tropfen Wasser nachwäscht. 5 ccm der so erhaltenen Lösung werden nun nach Zugabe einiger Tropfen Ammoniak mit 1 ccm Äther ausgeschüttelt. Das Reagensglas stellt man eine Stunde lang an einen kühlen Ort. Haben sich nach dieser Zeit keine Kristalle ausgeschieden, so erreichte die Menge des in den 5 ccm vorhanden gewesenen Cinchonidins nicht die Menge von 0,004 g, oder 1 g des geprüften Chininsulfats enthielt weniger als 0,0324 g ($0,004 \times 6 \times 1,35 = 0,0324$) Cinchonidinsulfat. Fand noch vor Ablauf einer Stunde eine Kristallausscheidung statt, so enthielt das Chininsulfat mehr als 3,24% Cinchonidinsulfat. Annähernd genau kann man die Menge des letzteren bestimmen, indem man an Stelle von 5 ccm Filtrat erst 4,5, dann 4, 3½, ccm usw. nimmt, bis nach etwa einer Stunde beim Schütteln mit Äther usw. Kristallausscheidung eintritt.

Über die Bestimmung des Chinins; von Matolcsy.¹ Das aus seinen Salzen durch Alkalien ausgeschiedene Chinin läßt sich leicht ausäthern, dabei wird aber ein bedeutender Teil des Äthers vom Wasser gelöst — annähernd 10% —, der auch die entsprechende Menge Chinin in Lösung hält und so der Bestimmung entzieht. Diesem Übelstande will Verf. begegnen, indem er statt des Wassers gesättigte Chlornatriumlösung verwendet, die nur etwa 1% Äther in Lösung hält. Er verfährt nun folgendermaßen: In einem Maßzylinder von 100 ccm Inhalt mißt man 50 ccm der zu untersuchenden Chininlösung ab, und setzt so viel verdünnte Natronlauge hinzu, bis sich deutlich alkalische Reaktion zeigt, dann werden 20 g gepulvertes Chlornatrium und 20,2 ccm Äther zugefügt, worauf man 5 bis 10 Minuten lang umschüttelt. Nach der Trennung der Flüssigkeitsschichten nimmt man mittelst einer Pipette 10 ccm der Ätherlösung ab, läßt den Äther in einer gewogenen Glasschale verdunsten und trocknet den Rückstand bei 100°. Die Gewichtszunahme der Schale zeigt die Menge des in 10 ccm Äther gelösten Chinins an. — Die Kontrollversuche gaben befriedigende Resultate.

Zur quantitativen Bestimmung des Chinins auf Grund seiner Fluoreszenz; von Denigès.² Verf. benutzte zum Nachweis von Chinin in den Flüssigkeiten des Organismus seine fluoreszierenden Eigenschaften. Diese »fluoroskopische« Chininbestimmung läßt sich nach Verf. aber auch quantitativ gestalten, wenn man Vergleichsröhren mit Chininlösungen von bekannter Konzentration zu Hilfe nimmt. Er stellte solche Lösungen aus 0,17 g Chininsulfat mit 100 ccm schwefelsäurehaltigem Wasser her. Das entspricht einem Gehalt von 1 g wasserfreiem Chinin im Liter. 5 ccm dieser Lösung wurden mit Wasser zu 100 ccm verdünnt (= Lösung A —

1. Ztschr. des Allg. österr. Apoth.-Ver. 1904, 782. 2. Rép. de Pharm. 1904, No. 8; d. Pharm. Ztg. 1904, 758.

0,050 g Chinin im Liter). 10 ccm von dieser Lösung A wurden mit 0,5 ccm Ammoniakflüssigkeit und 15 ccm Äther geschüttelt, der Ruhe überlassen und dann 10 ccm des Äthers abgehoben und in eine 16 mm weite und 16–18 cm hohe Röhre gefüllt. Dann wurden 10 ccm 5%ige Schwefelsäure zugegeben. Nach dem Schütteln hatte die wässrige Schicht das Chinin aus dem Äther aufgenommen und fluoreszierte nun. Mit großer Vorsicht wurde nun die Ätherschicht abgenommen und die wässrige fluoreszierende Flüssigkeit gut verschlossen aufbewahrt und signiert 0,05 g Chinin pro Liter. Mit Hilfe entsprechender Quantitäten der Lösung A kann man sich auf gleiche Weise Vergleichslösungen mit 40, 30, 20, 10 und 5 mg Chinin pro Liter herstellen. Zur fluoroskopischen Prüfung der Chinarinde kocht man 10 g der gepulverten Droge einige Augenblicke mit 10 ccm Wasser und 2 g Zitronensäure, dekantiert, wiederholt dieselbe Prozedur und zieht dann noch 6–7 mal die Rinde mit je 100 ccm kochenden Wassers aus. Sämtliche Flüssigkeiten werden dann vereinigt und zu 1 Liter aufgefüllt. 100 ccm davon werden mit 2 ccm Bleiessig versetzt, auf 200 ccm aufgefüllt und filtriert. 10 ccm des Filtrats werden dann weiter behandelt wie Lösung A und schließlich mit den Testlösungen verglichen. Ganz analog prüft man Harn, von dem ohne weitere Vorbereitung je 10 ccm wie Lösung A behandelt werden, während Milch und Blut einiger Vorbereitungen bedürfen, die in der Originalarbeit nachgelesen werden können.

Die Bestimmung des Chinins in Mischungen anderer Chinaalkaloide hat E. Løger¹ versucht, auf das Verhalten derselben zu Seignettesalz zu gründen. Das von ihm angegebene Verfahren erfordert aber soviel Vorsichtsmaßregeln, daß seine Einführung in die Praxis schwierig sein dürfte.

Über das neutrale Chininchlorhydrat; von H. Carette.² Durch Auflösen von 1 Mol. reinem Chinin in 2 Mol. wässriger Salzsäure erhält man nach genügender Konzentration im Wasserbade und bei langsamem Abkühlen der Lösung aus feinen Kristallen bestehende, warzenförmige Massen, die in eine sirupartige Flüssigkeit eingebettet sind. Die Kristalle enthalten $2\frac{1}{2}$ Mol. Kristallwasser und sind nach der Formel $C_{20}H_{21}N_2O_2 \cdot 2HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$ zusammengesetzt. Sie sind hygroskopisch, verflüssigen sich aber nur in einer sehr feuchten Atmosphäre. In trockener Luft sowie bei einer Temperatur von 20° C. geben sie schon einen Teil ihres Kristallwassers ab, das sie bei 102° C. völlig verlieren. Sie nehmen hierbei eine gelbe Farbe an, die aber beim Erkalten wieder verschwindet. Einen Verlust an Salzsäure erleiden sie bei dieser Temperatur nicht. Nach de Beurman und Villejean löst sich 1,0 g des neutralen kristallisierten Chininchlorhydrats in 0,62 g Wasser. Das Salz fängt bei 80° an zu schmelzen, es verbleibt bis 215° in halbgeschmolzenem Zustande und bräunt sich hierbei, dann schmilzt

1. Journ. de Pharm. et Chim. 1904, XIX, No. 9; d. Pharm. Ztg. 1904, 567. 2. Ebenda II, 347.

es zu einer dunklen Flüssigkeit. Der Schmelzpunkt läßt sich nicht scharf bestimmen. Aus Alkohol von verschiedenen Stärkegraden kristallisiert das Salz in wohl ausgebildeten, großen Kristallen mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Kristallalkohol, die in zugeschmolzenen Röhren und vor Licht geschützt unverändert bleiben. Die Form dieser Kristalle wurde von Wyrouboff beschrieben. Im Vakuum und in der Kälte verlieren die Kristalle vollständig ihren Alkohol, unter der Einwirkung des Lichts werden sie gelb. An feuchter Luft nimmt das aus Alkohol kristallisierte Salz nach Verlust des Kristallalkohols Feuchtigkeit an und geht in das Salz mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Kristallwasser über. Erwärmt man das aus Alkohol kristallisierte Salz im Luftbade auf $35-50^{\circ}$, so verwandelt es sich unter Verlust des Alkohols in das Salz $C_{20}H_{24}N_2O_9 \cdot 2HCl + \frac{1}{2}H_2O$, das sehr beständig zu sein scheint. 1,0 g des aus Alkohol kristallisierten Salzes löst sich in 1,0 g 95%igen Alkohols. Der Schmelzpunkt desselben ist ebenfalls nicht scharf zu bestimmen. Das vom Kristallwasser oder -alkohol befreite Salz nimmt an der Luft begierig $2\frac{1}{2}$ Mol. Kristallwasser auf, an sehr feuchter Luft geht es sogar in ein Salz mit 3 Mol. H_2O über, es verflüssigt sich in einer Atmosphäre, die mit Wasserdampf gesättigt ist. Als Drehungsvermögen des wasserfreien Salzes wurde $\alpha_D = -233^{\circ}$ ermittelt.

Über die Unterscheidung des reinen Chininsulfat vom gewöhnlichen Handelschininsulfat veröffentlichte E. Hirschsohn¹ die Resultate einiger Versuche. Von dem Sulfat wurden 0,2 g mit 5 ccm einer Mischung von 30 Volum Petroläther (spez. Gew. 0,68) und 70 Volum Chloroform gut durchgeschüttelt, sofort filtriert und das Filtrat mit dem dreifachen Volum Petroläther versetzt. Wenn reines Chininsulfat vorliegt, bleibt die Mischung völlig klar, während alle übrigen Chinaalkaloïdsulfate Trübungen und Niederschläge geben. Nach dieser Methode hat Verf. noch 0,1% fremder Alkaloïde im Chininsulfat nachweisen können.

Über die Dibromadditionsprodukte der China-Alkaloïde hat A. Christensen² eine längere Arbeit veröffentlicht. Es hat sich die Vermutung Koenigs und Comstocks, daß das Cinchonindibromid aus zwei Isomeren bestehe, bestätigt und weiter ergeben, daß das Cinchonindibromid das gleiche Verhalten zeigt. Beide Isomeren bilden sowohl nach Abspaltung zweier Molekel Bromwasserstoff dasselbe Produkt, als auch nach Abspaltung nur einer Molekel Bromwasserstoff dasselbe Monobromsubstitutionsprodukt des ursprünglichen Alkaloïds. Die Darstellung des α - und β -Cinchonindibromids geschieht am besten durch Bildung der Bromhydrate und Abspaltung der Alkaloïde durch Ammoniak. Beide Verbindungen geben mit 1 Äquivalent Schwefelsäure schwer lösliche Sulfate, die sich aber in verdünnter Schwefelsäure auflösen. Das Nitrat, Tetrasulfat und Bromhydrat der α -Verbindung sind sehr schwer löslich, die β -Sulfosäureverbindung ist leicht löslich. Bei der Behandlung der Verbindungen mit konzentrierter Schwefel-

1. Pharm. Ztschr. f. Russl. 29, 1.

2. Chem. Ztg. 1904, Rep. 98.

säure werden Sulfosäuren gebildet. Das Nitrat des α -Cinchonidin-dibromids besteht aus prismatischen Nadeln, während dasjenige der β -Verbindung in rhombischen Tafeln kristallisiert, die beim Umkristallisieren in kurze Prismen sich umwandeln. Mit höheren Metallchloriden erhält man Additionsprodukte, so mit Bleitetrachlorid. Bei Anwendung der Dibromadditionsprodukte wirkt die Abspaltung von Chlor aus dem Bleitetrachlorid nicht schädlich, sodaß die Verbindungen in reinem Zustande erhalten werden konnten. Die Manganverbindungen wurden erhalten beim Zusammenbringen von in Eisessig angerührtem Manganperoxyd mit der essigsäuren Lösung des Alkaloïds unter gleichzeitiger Einleitung von Chlorwasserstoff. Es wurden grüne amorphe Bodensätze erhalten, die stark hygroscopisch waren und an der Luft eine schwarzbraune Farbe annahmen. Die Ferrichloridchlorhydratverbindungen sämtlicher Alkaloïde bildeten gelbe bis braune, amorphe, in Salzsäure schwer lösliche Niederschläge, deren entsprechende Bromverbindungen alle eine rote oder rotbraune Farbe zeigten. Da diese Verbindungen bei 100° C. wasserfrei erhalten werden können, so können sie vielleicht zur Bestimmung der Äquivalenzzahl der Alkaloïde benutzt werden, weil sowohl das Chlor als auch das Eisen genau bestimmt werden können und das Alkaloïd leicht isoliert und durch Extraktion im Soxhlet-Apparate bestimmt werden kann.

Einige Reaktionen der Cinchonaalkaloïde; von A. B. Lyons.¹ Verf. löste je 1 g der käuflichen Sulfate von Chinin, Chinidin, Cinchonidin und Cinchonin in 50 ccm Wasser + 2,5 ccm 5%iger Schwefelsäure. Von diesen Lösungen versetzte Verf. je 1 ccm teils nach Verdünnung mit gemessenen Mengen Wassers mit Lösungen verschiedener Chemikalien (ebenfalls je 1 ccm). Ammonacetat und Ammoncitrat gaben mit Chinin und Cinchonidin in starker Lösung sofort, in verdünnterer allmählich Niederschläge, die auf Zusatz von Alkohol sich wieder lösten. Seignettesalz in 10%iger Lösung gab ebenfalls mit Chinin und Cinchonidin Fällungen. Ammonoxalat fällte nur Chinin; Natriumsalicylat gab mit allen vier Alkaloïden selbst in stark verdünnten Lösungen, nicht deutlich kristallisierte Niederschläge. Mit 5%iger Boraxlösung gab nur das Chininsalz einen Niederschlag. Natriumbenzoat in 5%iger Lösung gab mit allen Niederschläge, die sich bis auf den Chininniederschlag auf Zusatz von Wasser leicht wieder lösten. Natriumphosphat in 5%iger Lösung bringt Chininsulfat zunächst zum Gelatinieren, dann scheiden sich in Alkohol lösliche Kristalle aus. Chinidinsulfat zeigte keine Reaktion, während Cinchonidin in Alkohol lösliche und Cinchonin in Alkohol sehr schwer lösliche Kristalle abschied. Jodkalium brachte keine Fällung hervor. Chromsaures Kalium gab in sauren Lösungen keine Fällung, in neutraler Lösung von Chininsulfat langsam reichliche Abscheidung von Kristallen. Resorcin gab mit Chininsulfat keine Fällung, jedoch in einer konzentrierten

1. Pharm. Rev. 1904, 365.

neutralen Lösung von Chininbisulfat verschwand die Fluoreszenz und es entstanden sofort Kristalle.

Herstellung von Oxyhydrochinin. Die Vereinigten Chininfabriken Zimmer & Co. stellen nach dem D. R.-P. 152174 durch Auflösen von Chinin in konzentrierter Schwefelsäure und Kochen des alkalilöslichen Reaktionsproduktes mit 20%iger Schwefelsäure Oxyhydrochinin her. Läßt man eine verdünnte wässrige Lösung des salzsauren Salzes in verdünnte Natronlauge fließen, so fällt die freie Base in weissen amorphen Flocken aus, die bald kristallinisch werden. Das Oxyhydrochinin soll für pharmazeutische Zwecke verwendet werden.¹

Herstellung einer leicht löslichen, Chinin und Pilokarpin enthaltenden Verbindung. Die Verbindung wird entweder dadurch hergestellt, daß man Chininchlorhydrat und freies Pilokarpin entweder ohne Lösungsmittel durch Erwärmen verflüssigt oder die Lösung von Chininchlorhydrat und freiem Pilokarpin in Wasser oder anderen Lösungsmitteln eindunstet. Beispielsweise werden 100 g neutrales Chininchlorhydrat und 50 g reines Pilokarpin miteinander in einem geeigneten Porzellengefäß innig gemischt und das Gemisch unter beständigem Rühren im Ölbad vorsichtig so lange erhitzt, bis eine vollkommen klare dickflüssige Masse entstanden ist, was bei etwa 130° erfolgt. Die flüssige Masse gießt man aus und läßt sie erkalten. Nach dem Erkalten stellt sie eine spröde glasartige Masse dar. Um das Präparat zu kristallisieren, löst man die erhaltene Masse in einem Lösungsmittel, z. B. Wasser, durch Erwärmen auf und läßt bei mäßiger Temperatur das Wasser verdunsten. Dem Präparate sollen wertvolle, bakterientötende Eigenschaften zukommen, und es soll besonders bei gewissen Haarwurzelerkrankungen erfolgreiche Wirkung ausüben. D. R.-P. 153767. E. Sohn, Berlin.²

Eine Verbindung zwischen Euchinin und Salizylsäure glaubte P. Cesaris³ beobachtet zu haben. Beim Mischen von Lösungen von 3,96 g Euchinin, $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_{20}\text{H}_{39}\text{ON}_2)$, und 1,38 g Salizylsäure in etwa 100 g absolutem Alkohol setzten sich nach einigen Minuten Kristalle ab, die, aus siedendem Alkohol umkristallisiert, bei 195–196° C. schmolzen und jedenfalls eine Verbindung der beiden Komponenten darstellen. Dieses therapeutisch wohl verwertbare Produkt war fast unlöslich in Wasser von 15° C.; löslich bei 100° C. in 600 Teilen Wasser; löslich in siedendem Alkohol (1:10); wenig löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in warmem Glycerin und warmen Fettsäuren. Es färbte sich mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure grün; die alkoholische Lösung gab mit Eisenchlorid eine Rotfärbung (Reaktion der Salicylsäure) und mit Chlorwasserstoff und salpetriger Säure in sehr verdünnter alkoholischer Lösung eine olivengrüne Färbung (Euchininreaktion).

1. Apoth.-Ztg. 1904, 509. 2. Ebenda 679. 3. Boll. Chim. Farm. 1904, Januar 11; d. Chem. Centralbl. 1904, I. 732.

Cocabasen. Über den Anbau der Cocapflanze und Gewinnung des Cocains in Peru berichtete N. Lévy.¹ Nach einem Überblick über die Kultur der Cocapflanze besprach Verf. die Gewinnung des Cocains, die früher in Europa vorgenommen wurde, infolge der großen unvermeidlichen Verluste der Blätter an Alkaloid auf dem Transporte jetzt aber sofort an Ort und Stelle vor sich geht. Schon beim Trocknen verlieren die Blätter bis 50% ihres Cocaingehaltes, so daß sie jetzt ganz frisch zur Verarbeitung kommen. Man weicht sie zuerst mit einer Sodalösung von 10–12° Bé. ein, läßt sie dann 5 bis 6 Tage mit Petroleumäther stehen, indem man die Petroleumätherlösung schrittweise durch Berührung mit unausgelaugten Blättern möglichst anreichert. Man schüttelt dann die Petroleumätherlösung mit verdünnter Säure aus und fällt aus dieser Lösung Cocain durch Soda, filtriert über Asbest und hat so das Rohcocain, das erst aus Äther, dann aus starkem Alkohol umkristallisiert und schließlich in das Chlorhydrat übergeführt wird.

Die Zersetzlichkeit wässriger Cocainlösungen beim Erhitzen ist nach neueren Versuchen von Dufour und Ribaut² nicht so groß, daß man deshalb jede Sterilisation solcher Lösungen vermeiden müßte. Aber man darf dabei nicht 100° C. überschreiten. Erhitzt man nicht höher, so bleibt die Zersetzung, die bekanntlich zum Teil von der Alkalinität des Glases abhängt, in sehr niedrigen Grenzen, die nach Ansicht der Verfasser unberücksichtigt bleiben können. Im höchsten Falle waren 2,5% des angewendeten Cocains der Zersetzung in Ecgonin und Benzoesäure anheimgefallen.

Zur Bestimmung der Nebenalkaloïde im Roh-Cocain schlug W. Garsed³ folgende zwei Verfahren vor: Das durch Extraktion aus den Blättern erhaltene Rohcocain wird gewogen, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, durch KMnO_4 oxydiert, die hierbei unberührt bleibenden Teile Cocain und Truxillin durch Äther ausgeschüttelt, getrocknet und gewogen. Der Unterschied gegen die erste Wägung ist Cinnamylcocain. Die beiden anderen Alkaloïde werden jetzt durch Lauge am Rückflußkühler verseift, die Säuren schließlich mit Äther ausgezogen, der ätherische Rückstand in Wasser gelöst, durch Goochtiigel filtriert und der unlöslich gebliebene Teil als Truxillinsäure berechnet, die Benzoesäure wird im Filtrat titriert. Oder man verseift das Rohcocain sofort, berechnet die Cinnamylsäure aus der Bromaufnahme (= 130%), bestimmt das Truxillin auf Grund seiner Unlöslichkeit in Wasser und hat Cocain als Differenz. Bei der ersten Methode werden alle durch KMnO_4 oxydierbaren Nebenbestandteile mit als Cinnamylcocain berechnet.

Über Reaktionen zum Nachweise des Cocains; von C. Reichard.⁴

Zur Kenntnis der Reaktionen des Cocains und des Morphins; von C. Reichard.⁵

1. Rev. général. de Chim. pur. et appl. 7, 218; d. Chem. Centralbl. 1904, II. 288. 2. Bull. scienc. pharm. 1904, No. 6; d. Pharm. Ztg. 1904. 651. 3. Pharm. Journ. 1903, 784; d. Chem. Centralbl. 1904, I. 761. 4. Chem.-Ztg. 1904, 299 u. Pharm. Centralbl. 1904, 645. 5. Pharm. Ztg. 1904, 528, 555.

Rascher Nachweis kleiner Mengen von Cocain in Injektionsflüssigkeiten. 10 ccm der Lösung macht man nach Vadam¹ mit einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit alkalisch, schüttelt mit Äther aus und verdampft diesen auf dem Wasserbade. Der Rückstand wird mit 2 Tropfen Wasser aufgenommen, das im Verhältnis 1:10 mit Salzsäure versetzt ist. Setzt man zu einen Tropfen dieser Lösung einen Tropfen einer 10%igen Platinchloridlösung, so sieht man unter dem Mikroskope sofort die Bildung von Cocainchlorplatinat, das eine sehr charakteristische Kristallform zeigt.

Zur Prüfung des Cocainhydrochlorides; von C. E. Carlson.² Wenn man nach dem D. A.-B. IV 0,1 g Cocainhydrochlorid, 5 ccm Wasser, 3 Tropfen verdünnte Schwefelsäure und 5 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1:1000) zusammenmischt, so hält sich die Mischung, im Dunkeln aufbewahrt, beinahe 30 Minuten hindurch unverändert. Setzt man aber die Mischung dieselbe Zeit lang dem Lichte aus, so zeigt sich eine Reduktionerscheinung; die blauviolette Farbe geht in Rotviolett über. Setzt man die Permanganatlösung vor der Schwefelsäure hinzu, so erfolgt eine rasche Reduktion, schon nach 10 Minuten hat die Flüssigkeit eine ziegelrote Färbung angenommen. Ohne Schwefelsäurezusatz verhält sich eine neue Probe etwa wie im vorhergehenden Falle. Es scheint also nicht gleichgültig zu sein, ob man die Schwefelsäure vor oder nach der Permanganatlösung zusetzt.

Um salicylsaures Cocain in Lösung zu bringen verreibt man nach M. Mauseau³ das Salz ein paar Augenblicke im Mörser mit einigen Tropfen Glyzerin, fügt dann tropfenweise gekochtes destilliertes Wasser, noch warm, bis zur völligen Lösung zu, füllt mit destilliertem Wasser bis zum vorgeschriebenen Volumen auf und filtriert.

Nachweis von Anästhesin im Cocain; von B. Merck.⁴ Verf. fand in zwei Proben Cocain 22,89 bzw. 24,98% Anästhesin. Durch Diazotierung mit Kaliumnitrit in salzsaurer Lösung und Hinzufügung einer 1%igen alkalischen Resorzinlösung erhält man einen deutlich braunroten Farbstoff, der auf Zusatz von Säure in hellgelb übergeht.

Über die optischen Funktionen der asymmetrischen Kohlenstoffatome im Ekgonin; von J. Gadamer und F. Amenomiga.⁵

Opiumbasen. Zur Kenntnis des Morphins; von L. Knorr.⁶

Reaktion auf Morphin und seine Salze. Die von C. Reichard⁷ als Spezialreagens auf Morphin und seine Salze empfohlene Mischung von salzsaurem Formaldoxin und Schwefelsäure hat nach E. Wörner⁸ vor der von Marquis zu diesem Zwecke empfohlenen Formalinschwefelsäure (1 Tropfen Formalin und 1,5 ccm Schwefelsäure) keine Vorteile. Die Reaktion beruht auf einer Abspaltung

1. Bull. des scienc. pharmacolog. 1903, II. 199; d. Pharm. Centralh. 1904, 525. 2. Pharm. Centralh. 1904, 69. 3. Bull. Soc. Pharm. Bordeaux 1904, 84. 4. Pharm. Ztg. 1904, 211. 5. Archiv. d. Pharm. 1904, 1. 6. Berichte d. D. chem. Ges. 1904, 3494, 3499, 3504. 7. Pharm. Ztg. 1904, 523. 8. Ebenda 628.

von Formaldehyd aus dem Formaldoxim und ist demnach dieselbe wie die von Marquis früher empfohlene schöne Farbenreaktion.

Über den Nachweis von Chinin und Narkotin in Morphinhydrochlorid; von R. Conradi.¹ Versetzt man eine Lösung des zu untersuchenden Alkaloidsalzes (1:20) mit überschüssiger Kalilauge und löst sich dabei der zuerst entstehende Niederschlag nicht wieder auf, so ist das Morphin wahrscheinlich durch Chinin oder Narkotin verunreinigt. Zu seinem Nachweis wird der gewaschene, in wenig Salzsäure gelöste und mit Wasser verdünnte Niederschlag mit Natriumkarbonat neutralisiert, wobei nur bei etwaiger Gegenwart von Narkotin ein Niederschlag entsteht, die klare Flüssigkeit zur Trockne verdampft, der gewaschene Rückstand in Salzsäure gelöst mit Wasser verdünnt und mit Chlorwasser und Ammoniak versetzt, wobei Grünfärbung die Gegenwart von Chinin anzeigt. Zur quantitativen Bestimmung wird 1 g Morphinchlorhydrat mit 20 ccm warmem destillierten Wasser durchgeschüttelt, abkühlen gelassen, mit etwas überschüssigem Kaliumhydroxyd und dann mit 50 ccm Äther behandelt. Nach dem wiederholten Durchschütteln wird schließlich die wässrige von der Ätherschicht getrennt und in dieser nach dem Verdampfen des Äthers und Trocknen bei 100° die Menge des Chinins, berechnet als Chlorhydrat, bestimmt. Zum Nachweis von Narkotin löst man einen Teil des durch Natriumkarbonat gebildeten Niederschlags in Schwefelsäure und fügt verdünnte Salpetersäure hinzu (Braunfärbung, die bald in rot übergeht); ein anderer Teil wird, in Salzsäure gelöst und mit Wasser verdünnt, mit Chlorwasser und Ammoniak versetzt (Gelbrotfärbung). Auch Chininsalze werden durch Natriumkarbonat, allerdings nur in stärkerer Konzentration (in Lösungen unter 0,5% dauert es 12–24 Stunden), gefällt. Bei Gegenwart von Chinin tritt aber statt der Braun- bis Rotfärbung entweder gar keine oder nur eine gelbliche Färbung und mit Chlorwasser und Ammoniak eine Grünfärbung ein. Bei Bildung eines Niederschlags mit Natriumkarbonat wird man daher im Filtrat immer auch noch auf Chinin neben Narkotin prüfen müssen. Direkt das Chinin im Salze nachzuweisen, gelingt nicht mittels Chlorwasser und Ammoniak, da nach Stuart Morphin diese Reaktion verhindert, wohl aber mittels Bromwasser und Ammoniak, wobei eine Grünblaufärbung auftritt.

Über das Euporphin (Apomorphinbrommethylat). Es gelang P. Bergell und R. Pschorr² nachzuweisen, daß die spezifische Brechwirkung des Apomorphins auf das Vorhandensein der beiden Phenolhydroxyle zurückzuführen ist. Schaltet man durch Veresterung beide Phenolhydroxylgruppen aus, so erweist sich das erhaltene Derivat als frei von emetischer Wirkung. Nach dieser Richtung hin wurden untersucht: Methylbenzoylapomorphin, Dibenzoylapomorphin und Dimethylapomorphin. Bei diesen Versuchen ergab

1. Giom. Farm. Chim. 53, 108; d. Chem. Centralbl. 1904, I. 1180.
2. Ther. d. Gegenw. 1904, 247.

sich, daß das Apomorphin an seinen beiden Phenolhydroxylgruppen eine Veränderung nicht erleiden darf, ohne daß die Wirkung des Alkaloïds in Wegfall kommt. Da jedoch für die Wirkung des Apomorphins nicht nur dessen saure Gruppen, sondern auch der basische Teil (N-haltiger Ring) zweifellos in Betracht zu ziehen ist, so wurde die Untersuchung auch auf Derivate, die nur am Stickstoff eine Veränderung erfahren hatten, vollzogen. Als geeigneteste kamen hierfür die Salze der dem Apomorphin entsprechenden quaternären Basen Apomorphinchlormethylat, Apomorphinbrommethylat, Apomorphinjodmethylat, Apomorphinmethylnitrat und Apomorphinmethylsulfat in Betracht. Sämtliche ergaben beim Tierversuche die gleiche Wirksamkeit wie das Apomorphin, besaßen letzteren gegenüber aber verschiedene Vorteile, besonders in Bezug auf Löslichkeit und Haltbarkeit. Durch Fehlen von Nebenwirkungen und durch Zuverlässigkeit des Effektes zeichnete sich besonders das Apomorphinbrommethylat aus, welches Verff. Euporphin nannten.

Für das *Euporphin* (*Apomorphinbrommethylat*) schlug F. Zernik¹ folgende Fassung vor: Weiße oder gelblichweiße Kristallblättchen, sehr leicht und mit neutraler Reaktion in Wasser löslich, leicht löslich in Alkohol, kaum löslich in Äther und in Chloroform. An feuchter Luft, besonders unter Mitwirkung von Licht, färbt sich Euporphin bräunlich, ebenso nehmen die Lösungen allmählich eine bräunliche Farbe an. Die wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Chlorwasser blutrot; sie reduziert alsbald ammoniakalische Silberlösung. Wird eine Lösung von 0,01 g Euporphin in 2 ccm Wasser mit 2 ccm gesättigter Natriumnitritlösung versetzt, so entsteht zunächst eine weiße Trübung; fügt man sodann noch 5 Tropfen Essigsäure hinzu und schüttelt kräftig um, so färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend blutrot und es scheidet sich alsbald ein orangegelber Niederschlag aus, der im Überschusse der Säure mit gleicher Farbe sich auflöst. Die wässrige Lösung des Euporphins sei farblos oder kaum bräunlich. Beim Verbrennen darf ein Rückstand nicht hinterbleiben. Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,02 g, größte Tagesgabe 0,06 g.

Die Eigenschaften des reinen Codeïns, von dem die russische Pharmakopöe verlangt, daß es sich in 80 T. Wasser löst und bei 120° getrocknet 5,68% verliert, in Schwefelsäure sich farblos löst und nach Zusatz von Salpetersäure eine blutrote Färbung gibt, hat K. W. Schulz² nachgeprüft und dabei gefunden, daß diese Angaben ungenau sind. Versuche wurden mit käuflichem Codeïnum purum angestellt, welches auf synthetischem Wege aus Morphin und methylschwefelsaurem Natrium hergestellt war. Das Präparat löste sich in 118 Teile Wasser bei 15° C. auf und besaß chemisch rein die Zusammensetzung $C_{18}H_{21}NO_5 + H_2O$. Schon bei der

1. Apoth.-Ztg. 1904, 720.
Ztg. 1904, Rep. 283.

2, Farmaz. Journ. 1904, 789; d. Chem.-

- Temperatur des Wasserbades ging das Kristallisationswasser (= 5,68%) verloren. Beim Trocknen des Codeins bei 120° C., wie die Pharmakopöe es verlangt, gingen 6,15—6,40 % verloren, was auf eine nebenher verlaufende teilweise Zersetzung hindeutet. Die charakteristische Farbenreaktion wurde stets positiv erhalten, wenn die Lösung des Codeins in Schwefelsäure vorsichtig bis auf 150° C. erwärmt und nach dem Erkalten erst mit Salpetersäure versetzt wurde. Da das Codein mit Schwefelsäure, welche Spuren von Selen oder Eisen enthält, grünlich bläuliche Färbung gibt, so kann dasselbe zum Nachweise der Reinheit der Schwefelsäure dienen, namentlich zu Zwecken der Farbenreaktionen und insbesondere in solchen Fällen, wo Opiumalkaloide nachgewiesen werden sollen.

Über Heroinum hydrochloricum; von G. Wesenberg.¹ Verf. erhielt bei Zusatz von Ammoniak zu einer Heroinsalzlösung einen bei 170° schmelzenden Körper, der die für Heroin charakteristischen Farbenreaktionen gab und demnach aus reinem morphinfreiem Heroin und nicht aus Morphin mit dem Schmelzpunkte 230°, welches Böhning² erhalten haben wollte, bestand.

Über Aethylnarcein; von Alfred Martinet.³ Nach den Erfahrungen des Verfassers ist das Aethylnarcein, dessen Chlorhydrat unter dem Namen »Narcyl« neuerdings in Frankreich in Aufnahme gekommen ist, ein ausgezeichnetes Hypnotikum und Antispasmodikum, das namentlich gegenüber dem Morphin den Vorteil bietet, daß es in verhältnismäßig großen Dosen (zehnmal größeren als das Morphin) dargereicht werden und daher auch in der Kinderpraxis Anwendung finden kann, ohne daß es die unangenehmen Nebenwirkungen der übrigen Opiumalkaloide zeigt.

Darstellung neuer Cotarninsalze. 1. Das neutrale Cotarninphthalat wird dargestellt, indem man monoäquivalente Mengen von der Base und Phthalsäure mit einer kleinen Menge eines Lösungsmittels, wie Wasser und Methylalkohol, verrührt und die Flüssigkeit am besten im Vakuum abdampft. Das neutrale Salz hat einen Schmelzpunkt zwischen 102 und 105° C. — 2. Das saure Salz wird erhalten durch Erhitzen nahezu molekularer Mengen von Cotarninhydrochlorid und saurem Natriumphthalat mit Alkohol auf dem Wasserbade. Beim Abkühlen der Lösung setzt sich das Salz ab und wird aus Alkohol oder Aceton umkristallisiert; es bildet hellgelbe Kristalle, die bei etwa 115° C. schmelzen. — Das neutrale Salz neigt dazu, in die freie Base und das saure Salz zu zerfallen, wenn es aus Alkohol umkristallisiert wird, es ist im allgemeinen das löslichere der beiden Salze. Beide Salze zersetzen sich langsam beim Erhitzen; sie werden als blutstillende Mittel angewendet. Engl. Pat. 13889. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh.⁴

Zur Kenntnis des Stypticins; von Martin Freund.⁵ Nach einem geschichtlichen Rückblick auf die über Stypticin veröffent-

1. Pharm. Ztg. 1904, 41. 2. Dies. Bericht 1903, 388. 3. Presse médicale 1904, 69, 550. 4. Chem.-Ztg. 1904, 1030. 5. Ther. Monatsh. 1904, 413.

lichten Arbeiten wies Verf. die Angaben Fackenhems über die schnellere und intensivere Wirkung des Styptols (des phthalsäuren Cotarnins) gegenüber dem Stypticin (dem salzsäuren Cotarnin) zurück. In Wirklichkeit müßte bei gleichen Dosen beider Salze das Chlorhydrat — Stypticin — stärker blutstillend wirken, denn 100 Teile desselben enthielten 92,7% der Base $C_{12}H_{15}NO_4$, das Phthalat — Styptol — dagegen nur 78,4% derselben. — Am Schlusse der Abhandlung findet sich eine Zusammenstellung der gesamten über Stypticin erschienenen Literatur.

Über Kondensationen des Cotarnins und Hydrastinins mit Ketonen; von Liebermann und Kropf.¹ Cotarnin geht mit Aceton leicht in eine schön kristallisierende Base über. Die Reaktion beruht auf einer Kondensation unter Wasseraustritt, welche die Aldehydgruppe des Cotarnins mit dem Aceton eingeht. Die neue Verbindung nannten Verff. Anhydro-Cotarnin-Aceton. Eine gleiche Reaktion wie das Cotarnin geht das ihm nahe verwandte Hydrastinin mit Aceton unter Bildung von Anhydro-Hydrastinin-Aceton ein. Auch mit Methylpropylketon und Metophenon erhält man beim Cotarnin und Hydrastinin analoge Verbindungen, es scheint sich diese Reaktion auf alle Methyl enthaltenden Ketone ausdehnen zu lassen. Auch mit Acetaldehyd entsteht ein Kondensationsprodukt, dessen Analogie mit den Ketonverbindungen aber noch nicht feststeht.

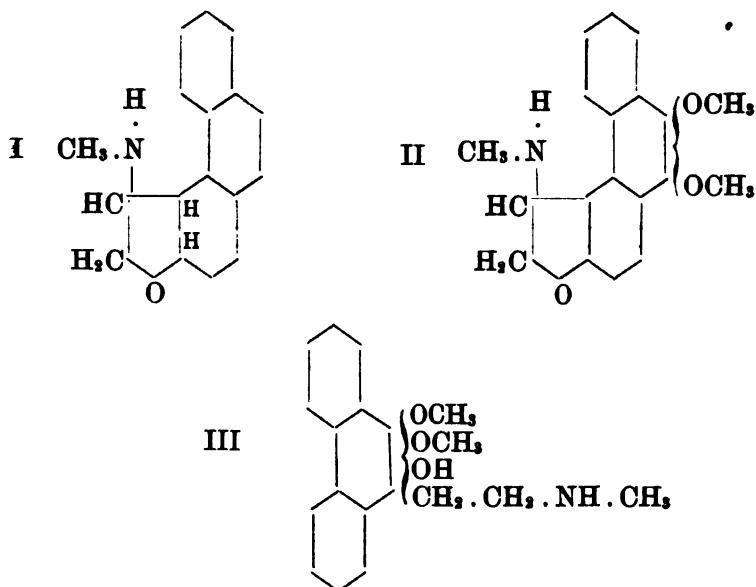
Kondensation des Cotarnin und Hydrastinin mit Ketonen; von Liebermann und Glawe², sowie von F. Kropf.³

Beitrag zur Kenntnis des Papaverins; von M. Freund und H. Beck.⁴ Verff. hofften, daß das Papaveraldin bei der Reduktion unter Aufnahme von Wasserstoff (H_4) eine Base liefern würde, aus der dann durch Methylieren und Spalten ein dem Hydrohydrastinin bzw. Hydrocotarnin analoges Produkt hervorgehen konnte. Als das Papaveraldinsulfat jedoch in 80—90° C. warmer Schwefelsäure elektrolytisch reduziert wurde, nahm es unter Eliminierung des Ketosauerstoffs 6 Atome H auf unter Bildung einer Isotetrahydropapaverin genannten sekundären Base, $C_{20}H_{25}O_4N$ [oder $(C_{20}H_{24}O_4N)_2$?]. Die freie Base ist eine zähflüssige Masse, das Chlorhydrat ein in Wasser mit schwach saurer Reaktion lösliches gelbes Pulver. Letzteres besitzt cocaïnähnliche Wirkungen.

Über die Konstitution des Thebenins; von R. Pschorr und C. Messacin.⁵ Dem Thebenin hatte Freund die Formel I zugeschrieben, dem daraus entstehenden Methebenin die Formel II. Aus letzterem konnten Verff. eine Trimethoxyphenanthrencarbonsäure $C_{14}H_6(OCH_3)_3 \cdot COOH$ gewinnen; daraus folgern sie, daß sämtliche drei Sauerstoffatome am Phenanthrenring haften und die Kohlenstoffkette als offene Seitenkette vorhanden sei. Sie geben demnach dem Methebenin die Formel III. Dies steht in

1. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 211. 2. Ebenda 2738. 3. Ebenda 2744.
4. Ebenda 3321. 5. Ebenda 2780.

Übereinstimmung mit den Resultaten, die Pschorr, Jäckel und Fecht früher beim Apomorphin erhielten.



Solanaceenbasen. Über die Löslichkeit von Nikotin in Wasser; von Hudson.¹ Beim Vermischen gleicher Mengen Nikotin und Wasser bei Zimmertemperatur entsteht eine starke Kontraktion unter Wärmeentwicklung und die resultierende Lösung ist eine zähe, klebrige Flüssigkeit, die dem Glycerin ähnelt. Wird diese über 210° erhitzt, und läßt man dann allmählich erkalten, so ergeben sich folgende Eigentümlichkeiten: Wenn sich die homogene Flüssigkeit auf 205° abkühlt, so erfolgt eine Trübung: eine Schicht mit Wasser gesättigten Nikotins scheidet sich ab und schwimmt über der Wasserschicht. Bei 90° erfolgt ein Platzwechsel der beiden Schichten; die Nikotinschicht sinkt nach unten, die Wasserschicht steigt nach oben. Bei 64° mischen sich die beiden Schichten, die Lösung wird wieder homogen.

Zur Bestimmung des Nikotins in Tabakslaugen oder Nikotinsalzlösungen, die auch Ammoniumsalze enthalten, empfiehlt Waldbott² folgende Methode: 10 ccm Nikotinsalzlösung werden in einem weiten, offenen Meßzylinder mit 15–20 g Natriumkarbonat mittels eines Glasspatels verrieben, bis die Masse plastisch, aber beinahe trocken ist. Dann werden 20 ccm Chloroform zugesetzt und weiter verrieben und die klare Chloroformlösung in einem Scheidetrichter abgegossen. Dies wird fortgesetzt, bis etwa 100 ccm Chloroform erhalten werden, dem das Nikotin durch Normalschwefelsäure entzogen wird. Der Säureüberschuß wird mit 1/2-Normal-Natronlauge

1. Ztschr. f. physik. Chem. 1904, 118.

2. Chem.-Ztg. 1903, 1255.

zurücktitriert. Bei gefärbten Lösungen wird als Indikator Kupfersulfatlösung empfohlen, die mit freiem Nikotin einen grünen Niederschlag gibt, und die vorher klare Lösung sofort mißfarbig macht, wenn der Säureüberschuß neutralisiert ist. Die Fehlerquelle, welche dadurch entstehen kann, daß das Natriumkarbonat aus den Ammonsalzen Ammoniak frei macht, das in das Chloroform übergehen kann, ist nicht bedeutend, und beträgt im ungünstigsten Falle nach angestellten Versuchen 0,4%, wird also in gewöhnlichen Fällen, bei nicht allzugroßen Mengen von Ammonsalzen, 0,2% nicht übersteigen.

Zur Kenntnis des Akonitins; von H. Schulze.¹

Zur Kenntnis des Cevadins; von M. Freund.²

Über die Alkaloide der oberirdischen Teile der blühenden Corydalis cava und die Konstitution des Corydalins; von J. Gadamer.³

Über pharmakologische Untersuchungen der Corydalis-Alkaloide; von F. Peters.⁴

Zur Kenntnis des Cytisins. M. Freund⁵ gelangte durch Erhitzen von Cytisin mit Jodwasserstoff und Phosphor zum *Cytisolin* $C_{11}H_{14}N_2O = C_{11}H_{11}NO + NH_3$. Das Cytisolin kristallisiert aus heißem Alkohol in prachtvollen, bei 192° schmelzenden Nadeln. Neben dem Cytisolin entsteht eine flüchtige intensiv koniinartig riechende Verbindung, das β -Cytisolidin $C_{11}H_{15}N$, ferner ein Gemisch von flüssigen Kohlenwasserstoffen, deren Trennung noch nicht bewerkstelligt werden konnte. Die Oxydation des in Essigsäure oder in verdünnter Schwefelsäure gelösten Cytisolin mittels Chromsäure führte zur *Cytisolinsäure* $C_{11}H_9NO_5$. Sie kristallisiert in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, löst sich leicht in Ammoniak und wird aus dieser Lösung durch Mineralsäuren wieder gefällt. — *Nitrocytisolin* $C_{11}H_{10}N_2O_5$, erhalten durch Nitrierung des Cytisolin, ein gelber kristallinischer Körper. — β -Cytisolidin $C_{11}H_{15}N$ ist isomer mit α -Cytisolidin, welches aus dem Cytisolidin durch Reduktion mit Natrium und Alkohol gebildet wird.

Über das Damascenin; von H. Pommerehne⁶ sowie von O. Keller.⁷

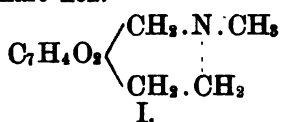
Über die Umwandlung des Ephedrin in Pseudoephedrin. Auf Anregung von E. Schmidt, der vermutete, daß es sich beim Isoephedrin und Pseudoephedrin um sehr nahe verwandte Körper handle, wenn sie nicht gar identisch seien, hat Flaecher⁸ das Nagai'sche⁹ Isoephedrin in größerer Menge dargestellt und es in seinen chemischen und optischen Eigenschaften mit dem Pseudoephedrin verglichen. Dabei hat sich Schmidt's Vermutung bestätigt, beide Basen sind identisch. Das Isoephedrin bildet als

1. Apoth.-Ztg. 1904, 782. 2. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 1946.
3. Vortrag gehalten auf der Naturforschervers. zu Breslau 1904. Apoth.-Ztg. 1904, 764. 4. Arch. f. experim. Pathol. 1904, 51, 180. 5. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 16. 6. Arch. d. Pharm. 1904, 295. 7. Ebenda 299.
8. Ebenda 380. 9. Dies. Bericht 1890.

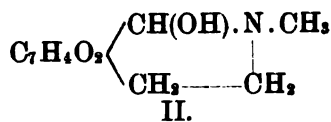
Base tafelförmige Kristalle vom Schmp. 117° und der Drehung $\alpha_D = +49,07^{\circ}$, als Hydrochlorid farblose Nadeln vom Schmp. 179 bis 180° und der Drehung $\alpha_D = +62,15^{\circ}$, als Golddoppelsalz gelbe Nadeln vom Schmp. $125-126^{\circ}$. Das Pseudoephedrin bildet als Base tafelförmige Kristalle vom Schmp. $116,5^{\circ}$ und der Drehung $\alpha_D = +49,83^{\circ}$, als Hydrochlorid farblose Nadeln vom Schmp. 179° und der Drehung $\alpha_D = +62,05^{\circ}$, als Golddoppelsalz gelbe Nadeln vom Schmp. $125-126^{\circ}$. Eine derartige Übereinstimmung beweist völlig die Identität von Isoephedrin und Pseudoephedrin. Beim Erhitzen von Ephedrin mit Salzsäure wird dieses also zu Pseudoephedrin umgelagert.

Isomere des Ephedrins und Pseudoephedrins, der Alkaloide aus *Ephedra vulgaris*, hat Moureu¹ dargestellt. Drei derselben sind flüssig und geben schwer kristallisierbare Salze. Es sind dies das Methylaminodimethylphenylcarbinol $C_6H_5COH(CH_3)CH_2NCH_3H$, das Methylaminomethylbenzylcarbinol $C_6H_5CH(CH_2OH)CH_2NCH_3H$ und das Methylaminomethylbenzylcarbinol der Formel $C_6H_5CH_2CHOHCH_2NCH_3H$. Ein viertes Isomeres, welches gut kristallisiert und in seinen physikalischen Eigenschaften dem Pseudoephedrin sehr nahe steht, ist das Methylaminoäthylphenylcarbinol der Formel $C_6H_5CHOH.CH(NCH_3H)CH_3$. Es schmilzt bei 60° .

Die Konstitution des Hydrastinins haben Dobbie und Tinkler² aufzuklären versucht. Lösungen des Hydrastinins in Äther oder Chloroform sind wie die feste Substanz farblos, und ihre Absorptionsspektren sind praktisch dieselben wie die Spektren des Hydrohydrastinins, einer Verbindung, welcher man allgemein die Konstitution der Formel I beilegt. Daraus schließen die Verf., daß die Carbinolformel II, nach welcher sich das Hydrastinin vom Hydrohydrastinin nur durch den Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine Hydroxylgruppe unterscheidet, der offenen Ketten- oder Aldehydformel von Roser vorzuziehen sei, welche die Übereinstimmung zwischen den Absorptionsspektren der beiden Substanzen gänzlich unerklärt ließ.



Hydrohydrastinin



Hydrastinin

Andererseits geben wässrige oder alkoholische Lösungen des Hydrastinins, welche gelb sind und fluoreszieren, Spektren, die mit denjenigen der Hydrastininsalze übereinstimmen. Unter dem Einfluß dieser Lösungsmittel dürfte sich das Hydrastinin also aus dem Carbinol in die Ammoniumbase umlagern, indem sich die Hydroxylgruppe vom Kohlenstoffatom abspaltet und an den Stickstoff geht und den Komplex $>N(CH_3).OH$ bildet. Die Spektren der

1. Journ. de Pharm. et Chim. 1904, XX, No. 10; d. Pharm. Ztg. 1904, 1041. 2. Pharm. Journ. 1904, No. 1776; d. Pharm. Ztg. 1904, 652.

farblosen Lösungen entsprechen vollkommen den entsprechenden Cotarninlösungen.

Die *physikalischen Wirkungen der Jaborandialkaloide* kennzeichnete R. Marshall¹ in folgender Weise: Außer den durch den Verf. anerkannten drei Alkaloiden Pilocarpin, Isopilocarpin und Pilocarpidin konnte eine dem sogen. Jaborin chemisch oder physiologisch ähnliche Substanz in den Blättern überhaupt nicht aufgefunden werden. Dagegen wurde in Mercks Jaborin, welches mit Pilocarpin oder Isopilocarpin identisch sein soll, eine dem Atropin ähnlich wirkende Substanz aufgefunden. Pilocarpin wirkt auf die sog. Nervenenden des Herzens und vermehrt in geringen Dosen die Empfindlichkeit des Vagus durch elektrische Reizung. Isopilocarpin wirkt etwas schwächer als Pilocarpin, sonst aber gleich; noch schwächer wirkt Pilocarpidin. Eine geringe Dosis Atropin hebt die Wirkung großer Dosen Pilocarpin zeitweilig auf.

Einige Farbenreaktionen des Pilokarpins; von Et. Barral². Von den bekannten Farbenreaktionen des Pilokarpins ist die charakteristischste diejenige von Wangerin: Violettfärbung der Pilokarpinlösung in Benzol mit einigen Tropfen einer Kaliumdichromatlösung und Wasserstoffperoxyd. Man hat auch auf die Schwarzfärbung mit Kalomel hingewiesen; dieselbe wird indessen auch von zahlreichen anderen Basen hervorgerufen. Auch die smaragdgrüne Färbung, welche entsteht, wenn die ursprünglich gelbgefärbte Lösung von Pilokarpin mit Kaliumdichromat versetzt wird, ist einer ganzen Reihe von Körpern eigentümlich. — Verf. hat mit einer verdünnten Lösung von reinem Pilokarpin folgende Farbenreaktionen erhalten: 1. Beim Erhitzen mit Natriumpersulfat färbt sich die Pilokarpinlösung gelb unter Entwicklung eines eigentümlichen, ammoniakartigen Geruches; die entweichenden Dämpfe bläuen Lackmuspapier und schwärzen Merkuronitratpapier. 2. Formalinschwefelsäure, mit einigen Tropfen Pilokarpinlösung erwärmt, färbt sich zuerst gelb, dann gelbbraun, die Farbe geht hierauf in Blutrot und schließlich in Braunrot über. 3. Mandelins Reagens (eine Lösung von Ammoniumvanadat in Schwefelsäure) wird mit Pilokarpin goldgelb, dann allmählich hellgrün gefärbt, die Farbe geht endlich in ein beständiges Hellblau über, das auch auf Wasserzusatz nicht verändert wird. 4. Eine Lösung von Kaliumpermanganat in konzentrierter Schwefelsäure (1:100) wird beim Erwärmen mit Pilokarpinlösung zunächst entfärbt, dann färbt sie sich unter Ausstoßung weißer Dämpfe, die nach Karamel riechen, dunkelgelb.

Über isomere Koniniumjodide; von Scholtz³.

Über die Alkaloide der perennierenden Lupine; von G. F. Bergh⁴. Verf. erhielt aus den Samen von *Lupinus polyphyllus* *Oxylupanin* von der Formel $C_{15}H_{24}N_2O_2 + 2H_2O$ und *Lupanin* $C_{15}H_{26}N_2O$ und stellte eine Reihe Salze dieser Basen dar. Verf.

1. Pharm. Journ. 1904, No. 1773; d. Pharm. Ztg. 1904, 574. 2. Journ. Pharm. et Chim. 1904, 188. 3. Vortrag, geh. auf der Naturforscher-Vers. zu Breslau 1904; Apoth.-Ztg. 1904, 763. 4. Arch. d. Pharm. 1904, 416.

hält für wahrscheinlich, daß die von Gerhard beobachtete und als *Lupanidin* bezeichnete Base aus einer Mischung von *Lupanin*, *Oxylupanin*, Fett und Harz bestand.

Über Lupinidin und Spartein; von R. Willstätter und W. Marx¹. Verff. fanden bei der Untersuchung des *Lupinidins*, daß die Formel der Base nicht $C_8H_{15}N$, sondern $C_{15}H_{25}N_2$ ist, mit der auch der Siedepunkt der Base, etwa $311\text{--}314^\circ$, im Einklang steht. Die Formel wurde bestätigt durch die Bestimmung des Molekulargewichtes. Weiterhin erwies sich das *Lupinidin* als identisch mit dem von J. Stenhouse aus dem Besenginster isolierten *Spartein*.

Isophysostigmin bezeichnete Ogiu² das aus dem nicht in Äther löslichen Teile des Kalabarchohnenextraktes von E. Merck dargestellte, von Kobert zuerst pharmakologisch untersuchte Alkaloid, welches dem *Physostigmin* chemisch sehr ähnlich ist und auch dieselbe Formel wie dieses besitzt. Vergleichende pharmakologische Untersuchungen ergaben dagegen, daß es das *Physostigmin* bezüglich der Wirkung auf die Darmbewegungen bedeutend übertrifft. Auch die myotische Wirkung des *Isophysostigminsulfats* trat schneller ein und war intensiver und länger andauernd als die des schwefelsauren *Physostigmins*. Ogiu empfiehlt deshalb, das *Physostigmin* in den angegebenen Fällen durch etwa $\frac{3}{4}$ der üblichen Dosen *Isophysostigmin* zu ersetzen. Bei der Herstellung von Lösungen des schwefelsauren oder salicylsauren *Isophysostigmins* ist gerade so vorsichtig zu verfahren wie bei den Lösungen des *Physostigmins*. Sie sind in braunem Glase zu verabfolgen. Will man sie längere Zeit aufbewahren, so sind sie durch eine Spur Borsäure anzusäuern.

Untersuchungen über den giftigen Bestandteil des Alpensalamanders, Salamandra atra Laur. (Samandatrín); von Fritz Netolitzky³. Die Arbeit läßt folgende Schlußfolgerungen zu: Das *Samandatrín* ist das Alkaloid aus *Salamandra atra Laur.* und unterscheidet sich von den beiden Alkaloiden der *Salamandra maculosa*, dem *Samandarin* und *Samandaridin*⁴, an die es sich sonst eng anschließt, vor allem durch seine Löslichkeit in Äther. Für eine Verbrennung reichte das Material nur notdürftig aus, die Analyse soll wiederholt werden. Als wahrscheinliche Formel des Sulfats wird $(C_{24}H_{74}N_4O_6)H_2SO_4$ angegeben. Auch die Tierversuche erscheinen noch ergänzungsbedürftig, doch machen es die Beobachtungen am Kaltblüter wahrscheinlich, daß das *Samandatrín* in die Gruppe der Krampfgifte gehört.

Über das Skimmianin, ein Alkaloid der Skimmia japonica Thunb.; von J. Honda⁵. Verff. stellte aus der *Skimmia japonica* eine kristallisierende Base, welche bei Tieren giftig wirkt. Verff. schlug vor, diese Base *Skimmianin* zu nennen. Die Base kommt in allen Teilen der Pflanze vor, am reichlichsten in den Blättern und bildet lange gelbliche, vierseitige Säulen, die mitunter an den

1. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 2851. 2. Therap. d. Gegenw. 1904, 492. 3. Arch. f. experim. Path. u. Pharmacol. 1904, 51, 118. 4. Dies. Bericht 1899, 429. 5. Arch. f. experim. Path. u. Pharmacol. 1904, 83.

beiden Enden treppenartig verjüngte Einbuchtungen zeigen. Die Base ist fast geschmacklos, die Salze dagegen stark bitter. Die Kristalle schmelzen bei $175,5^{\circ}$, sind sehr leicht in Chloroform und Alkohol, ziemlich leicht in Methylalkohol, schwer in Äther, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff löslich, unlöslich in Wasser und Petroläther. Es ist nur eine schwache Base und reduziert auch nach dem Kochen mit verdünnten Mineralsäuren nicht alkalische Kupferlösung. Die Formel ist $C_{22}H_{23}N_2O_2$.

Über die Konstitution des Sparteins; von R. Wackernagel und R. Wolfenstein¹.

Die Halogenadditionsprodukte des Sparteins; von M. Scholtz und P. Pawlicki².

Kritische Untersuchung einiger Strychnin- und Brucinreaktionen und Mitteilung neuer Reaktionen; von C. Reichard³.

Die Zusammensetzung des Yohimbins und seine Beziehungen zur Yohimboasäure; von L. Spiegel⁴. Die vom Verf. früher aufgestellte Formel des Yohimbins (Anhydroyohimbins) $C_{22}H_{23}N_2O_2$ wird durch neue Analysen der freien Base, des Chlorhydrats und Nitrats bestätigt, ebenso für die durch Entmethylierung des Yohimbins entstehende Yohimboasäure die Formel $C_{20}H_{21}N_2O_4$. Yohimboasäure ist nur einbasisch. Das Verhältnis derselben zum Yohimbin kann also nicht das einfache Säure-Methylester sein. Es findet sich auch im Yohimbin, wie früher schon festgestellt und durch eine neue Methode bestätigt wurde, nur eine Methoxylgruppe. Es scheint aber des weiteren eine Stickstoffmethylgruppe vorhanden zu sein. Zur Illustrierung des Verhältnisses zwischen Yohimbin und Yohimboasäure wurde diese statt mit Methylalkohol mit Äthyl-, Propyl-, Isobutylalkohol und gasförmiger Salzsäure behandelt. Die Analysen der erhaltenen Basen zeigten, daß in allen Fällen zwei Alkyle eintreten. Der Austritt von 1 Mol. Wasser scheint hingegen nur bei den niederen Gliedern glatt zu erfolgen. Um den Mechanismus des Überganges von Yohimboasäure in Yohimbin zu verfolgen, wurden andere Methylierungsmittel benutzt. Es scheint, daß die Einwirkung von Diazomethan in ätherisch-methylalkoholischer Lösung zum Ziele führt. Hierbei wurden zunächst ein bei 296° und ein bei ca. 125° schmelzender Körper gebildet. Der erste, der sehr gut kristallisiert, entsteht schon durch Einwirkung von Methylalkohol auf Yohimboasäure.

6. Glykoside und Bitterstoffe.

Über einige Salze der Agaricinsäure berichtete E. Merck⁵. *Bismutum agaricinicum neutrale*. Ein farbloses, in Wasser fast unlösliches Pulver von der Zusammensetzung $(C_{16}H_{23}O_5)_2Bi_2$. Beim Schütteln mit 5 %iger Milchsäure oder 1 %iger Salzsäure findet

1. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 3288. 2. Arch. d. Pharm. 1904, 518.
3. Chem.-Ztg. 1904, 912 u. 977. 4. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 1759.
5. E. Merck, Darmstadt, Bericht über das Jahr 1903.

nur geringe Zersetzung statt. Das Filtrat gibt mit Schwefelwasserstoff nur eine braune Färbung, aber keine Fällung. Das Mittel ist geschmacklos. Es ist ebenso wie die basischen Wismutagaricinate gegen Darmkatarrhe und nächtliche Schweiß der Phthisiker in Aussicht genommen und von H. Schneider geprüft worden. *Bismutum subagaricinicum*. Ein basisches Wismutagaricinat von der Zusammensetzung $C_{16}H_{30}O_8Bi_2$. Farbloses, in Wasser kaum lösliches Pulver, welches sich gegen Säuren ebenso widerstandsfähig verhält, wie das neutrale Salz. In therapeutischer Beziehung gilt das unter *Bismutum agaricinicum* neutrale Gesagte. *Lithium agaricinicum*. Ein farbloses Pulver von der Zusammensetzung $C_{14}H_{27}OH(COOLi)_2$, in Wasser leicht löslich zu einer etwas trüben, stark schäumenden, schwach alkalisch reagierenden Flüssigkeit, aus welcher durch Kohlensäure das saure Salz vom Schmelzpunkte 180° , durch Essigsäure und Mineralsäuren freie Agaricinsäure als gelatinöser Niederschlag abgeschieden wird. Das Präparat färbt sich bei Temperaturen über 200° gelb, es schmilzt bei 250° noch nicht. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt es mit stark rußender Flamme unter Entwicklung nach verbranntem Fett riechender Dämpfe und Zurücklassung von Lithiumkarbonat. Lithiumagaricinat schmeckt etwas salzig und ruft im Munde ein leichtes Gefühl des Kratzens hervor, welches nach dem Genuß von etwas Wasser sofort verschwindet. *Natrium agaricinicum*. Ein farbloses Pulver von der Zusammensetzung $C_{14}H_{27}OH.(COONa)_2$, von denselben physikalischen und chemischen Eigenschaften wie *Lithium agaricinicum* (s. d.). Natriumagaricinat ist geschmacklos; es verursacht auf der Zunge ein leichtes Gefühl der Trockenheit.

Über den Zucker der Aloïne; von E. Léger¹. Die Spaltung des Barbaloins und Isobarbaloins in Methylisoxychrysazin und einen als *Aloïnose* bezeichneten, in kleinen Mengen auch bei Behandlung der Aloïne mit Natriumsuperoxyd erhaltenen und als Aldopentose charakterisierten Zucker erfolgt bei längerem Stehen mit Alkohol, während sie durch Säuren bekanntlich nicht zu erzielen ist und auch durch Emulsin und das Ferment von *Aspergillus niger* nicht bewirkt wird.

Über Abbauprodukte des Aloïns; von O. A. Oesterle und Alexis Babel². Die Verff. oxydierten das Aloïn nach den Angaben von Tilden durch Eintragen in eine 10 %ige, mit 10 % Schwefelsäure versetzte, erwärmte Lösung von Kaliumbichromat. Der bei dem Erkalten des Reaktionsgemisches sich abscheidende rotgelbe Niederschlag wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet und mit Pyridin ausgekocht. Die filtrierte Pyridinlösung erstarrte nach dem Erkalten zu einem Kristallbrei. Die braungelben Kristalle wurden an der Saugpumpe abfiltriert, mit wenig Weingeist gewaschen, getrocknet und im Soxhlet so lange mit Chloroform ausgezogen, bis letzteres nur noch schwach gefärbt wurde. Aus

1. Journ. de Chim. et de Pharm. 1904, 145.

2. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1904, 329.

dem Chloroform schieden sich bei zunehmender Konzentration rotgelbe Kristallkrusten aus, die, sublimiert, den Schmp. 224° zeigten und zweifellos aus Alochrysin bestehen. Der mit Chloroform erschöpfte Rückstand bildete ein rotbraunes Pulver, das, ohne durch Umkristallisieren gereinigt zu werden, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetyliert werden konnte. Das Acetat wurde unter Zusatz von Blutkohle wiederholt aus Eisessig umkristallisiert. Der Schmelzpunkt stieg dadurch auf 245° , lag also demjenigen des reinen Acetyl rheins, mit dem das Präparat auch im Aussehen vollständig übereinstimmte, sehr nahe. Um Verluste zu vermeiden, wurde nicht weiter umkristallisiert, sondern das Acetat vom Schmp. 245° durch Erwärmen mit verdünnter Kalilauge zerlegt. Durch Säure wurde aus der tiefrot gefärbten Lauge ein lebhaft gelb gefärbter Niederschlag ausgeschieden, der aus Pyridin in gelben Nadeln vom Schmp. 314° kristallisierte; es ist dies genau der Schmelzpunkt des Rheins. Da die Substanz auch in ihren übrigen Eigenschaften mit denen des Rheins aus Emodin und aus Rhabarber übereinstimmte, so unterliegt es keinem Zweifel, daß durch die Oxydation des Aloins durch Chromsäuregemisch neben anderen Substanzen (Alochrysin) Rhein gebildet wird.

Aucubin ist ein von Bourquelot und Herissey¹ aus den Samen von *Aucuba japonica* L. dargestelltes Glykosid, das in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol löslich, in Äther und Chloroform aber unlöslich ist. Kristallisiert enthält es 1 Mol. Kristallwasser, das erst bei längerem Erhitzen auf $115-120^{\circ}$ C. entweicht. Mit verdünnten Säuren liefert es 54—55 % Dextrose. Es besitzt die Formel: $C_{13}H_{19}O_8 + H_2O$. Der restierende Körper $C_7H_9O_3$, das *Aucubigenin*, wie auch das Aucubin wirken nicht toxisch. Das Glykosid findet sich nicht nur im Samen, sondern auch in den Blättern, dem Stengel und der Wurzel in beträchtlicher Menge. In allen Fällen ist es von Rohrzucker begleitet.

Über Cantharidin; von Karl Goldschmidt². Bereits früher hat Verf. versucht, die Synthese von Cantharidin nach der Formel von Spiegel $C_6H_{10} < \begin{smallmatrix} CO_2COOH \\ CH_2COOH \end{smallmatrix}$ durchzuführen. Hexahydro-*o*-tolylsäure wurde mit Sulfurylchlorid chloriert und mit Silbercyanid in $C_6H_{10} < \begin{smallmatrix} COCN \\ CH_2CN \end{smallmatrix}$ übergeführt und dieses verseift. Auch durch Reduktion von Anemonin scheint Cantharidin zu entstehen. Verf. möchte sich dieses Arbeitsgebiet reservieren.

Über Cellotropin; von C. Vilmar³. Dieses dem Verf. unter D. R.-P. No. 151036 geschützte Präparat ist Monobenzoyl-Arbutin. Es wird erhalten durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Arbutin und zwar mit der Vorsicht, daß stets nur kleine Portionen Benzoylchlorid auf das Arbutin einwirken, die dabei entstehende Salzsäure durch Zusatz von Alkali gebunden wird. Das Cellotropin bildet ein weißes geruchloses und geschmackloses Kristallpulver, welches

1. Chem.-Ztg. 1904, 500. 2. Ebenda 810. 3. Pharm. Ztg. 1904, 272.

bei 184,5° schmilzt. Mit verdünnten Säuren längere Zeit gekocht gibt Cellotropin Benzoësäure, Hydrochinon und Glykose. Es soll Verwendung finden gegen verschiedene Infektionskrankheiten, hauptsächlich Tuberkulose und Skrophulose.

Über Digalen (Digitoxinum solubile); von M. Cloëtta¹. Durch ein sehr kompliziertes Verfahren ist es Verf. gelungen, aus den Digitalisblättern in sehr geringer Menge einen weißen, amorphen Körper auszuscheiden, der seiner chemischen Zusammensetzung nach vollkommen identisch mit dem kristallisierten Digitoxin ist. Es unterscheidet sich neben anderen physikalischen Erscheinungen hauptsächlich durch seine ungleich größere Wasserlöslichkeit von dem kristallisierten Digitoxin. Bei der Höhe des Molekulargewichtes $C_{28}H_{46}O_{10}$ wäre es denkbar, daß es sich hier um eine kolloidale Modifikation handelt, was aber nicht der Fall ist, denn der amorphe Zustand hat im Gegenteil die Diffusionsfähigkeit des Körpers ganz bedeutend erhöht. Die Reizerscheinungen und der langsame Eintritt der Wirkung, welche dem Digitoxin eigen sind, besitzt dieses amorphe Digitoxin nicht. Es kommt in wässriger Lösung mit 25 % Glycerin versetzt in kleinen Fläschchen in den Handel unter dem Namen Digalen. 1 ccm dieses Präparates entspricht 0,3 mg Digitoxin.

Zum chemischen Nachweise des Digitalins; von C. Binz². Verf. prüfte die für den Nachweis des Digitalins hauptsächlich in Betracht kommenden Reaktionen von Grandeau und von Trapp auf Allgemeingültigkeit und Spezifität, indem er einerseits die verschiedenen Digitalinpräparate des Handels, andererseits eine Anzahl verschiedenartiger organischer Substanzen den Reaktionen unterwarf. Die Grandeausche Probe (Purpurfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure und Bromwasser) bleibt aus bei »Digitalin, kristallisiert« und bei »Digitoxin, kristallisiert«, tritt ferner ein, wenn auch teilweise unter etwas abweichenden Bedingungen und Erscheinungen, mit Helleborein, Strophanthin, Convallamarin, Erythrophlein, Evonymin, Cyklamin, Delphinin, Saponin, Salicin, Amygdalin, Benzaldehyd, Peronin, Terpentinöl, Terpinhydrat, kristallisierter Abietinsäure, Kampfer, Menthol, Kubebin, Solanin, Brucin, Cytisin, Veratrin, Agaricin. — Die Trappsche Probe (Grünfärbung mit Phosphormolybdänsäure, durch Ammoniak blau) tritt bei allen Digitalinpräparaten, zum Teil allerdings erst bei längerem Erhitzen, und bei Digitoxin nach Lösung in Alkohol ein, ferner bei Helleborin, Strophanthin, Scillotoxin, Convallamarin, Cyklamin, Delphinin, Saponin, Ricin, Morphin, Heroïn, Peronin, Strychnin, Brucin, Anilin, Phenacetin. Beide Reaktionen können also einen sicheren Schluß nur auf Abwesenheit der Digitaline bei negativem Ausfall gestatten; bei positivem Ausfall ist erst zu prüfen, ob keine der anderen in gleichem Sinne reagierenden Substanzen, deren Zahl sich vermutlich noch sehr erweitern läßt, zugegen sein kann.

Guajaksaponin, das Saponin des *Guajacum officinale*, ist nach

1. Münch. med. Wochenschr. 1904, 1466.

2. Arch. intern. Pharm. et de Ther. 1904, 387.

Versuchen von W. Frieboes¹ sowohl als freie Saponinsäure wie in Form des neutralen Saponins als völlig ungiftig zu betrachten. Seine schäumende Kraft ist so intensiv, daß eine wässrige Lösung 1:1000 beim Schütteln sehr stark schäumt und nach 1½ Tagen ist der Schaum noch nicht verschwunden, eine Lösung 1:100 000 schäumt noch sehr intensiv, der Schaum hält sich noch mehrere Stunden. Das Guajaksaponin besitzt wie alle Saponine die Eigenschaft, in Wasser schwer lösliche Stoffe in relativ größerer Menge in Lösung zu halten.

Gynokardin, ein neues Cyan erzeugendes Glykosid; von F. Power und F. Gornall². Bei der Untersuchung der Samen von *Gynocardia odorata* (R. Br.) wurde beobachtet, daß ein starker Geruch nach Cyanwasserstoff auftrat, wenn die Samen zerquetscht und in Wasser gebracht wurden. Der Cyanwasserstoff rührt von der Gegenwart eines Cyan erzeugenden Glykosides her, das die Verff. in kristallinischem Zustande abgeschieden haben und Gynokardin nennen. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol und kristallisiert aus diesen Lösungsmitteln in farblosen Nadeln, die unter geringer Zersetzung bei 161–162° schmelzen, $[\alpha]_D^{19} = +37,1$.

Phloraspin nannte R. Boehm³ ein neues Glied der Filixsäuregruppe, welches er mehrfach bei der Verarbeitung größerer Mengen officinellen Filixextraktes erhielt. Aus der Acetonlösung durch Wasser gefällt, bildet es feine, fast farblose Nadeln vom Schmp. 211°. Das Phloraspin $C_{13}H_{23}O_8$ ist in den meisten Lösungsmitteln im reinen Zustande schwer löslich, etwas besser löslich in heißem Alkohol, Essigäther und Eisessig. Ferrichlorid färbt die verdünnte alkoholische Lösung rotbraun, es ist methoxylhaltig.

Darstellung von Populin (Benzoylsalicin); von L. Dobbin und A. D. White⁴. Die Benzoylierung von Salicin kann mittels der Schotten-Baumannschen Reaktion geschehen. Eine Lösung von 20,0 g Salicin in 1 l Wasser wird mit Kaliumhydroxyd alkalisch gemacht und unter Umrühren allmählich mit 10,0 g Benzoylchlorid versetzt. Von Zeit zu Zeit muß etwas Alkali hinzugefügt werden, um die Bildung größerer Mengen freier Säure zu verhindern. Das Populin scheidet sich sofort in Form eines dichten, weißen Niederschlages ab, es wird gesammelt, getrocknet, gepulvert, mit Äther ausgewaschen und der Rückstand zuerst aus heißem Wasser, dann aus heißem Alkohol umkristallisiert. Man erhält so reines Populin vom Schmp. 180° C.

Über Quillajasäure; von P. Hoffmann⁵. Die Quillajasäure aus *Cortex Quillaiæ* gehört zu den Saponinen. Sie bildet ein bräunliches, amorphes Pulver, ist sehr hygroskopisch, in wässriger Lösung stark schäumend. Durch verdünnte Säuren wird sie gespalten in wasserunlösliches Sapogenin und Zucker. Sapogenin ist

1. E. Merck, Darmstadt, Bericht über das Jahr 1903. 2. Pharm. Journ. 1904, No. 1773; d. Chem.-Ztg. 1904, 624. 3. Lieb. Ann. Chem. 1903, 338. 4. Pharm. Journ. 1904, 233. 5. Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 2722.

schwach bräunlich, löslich in Alkohol wie in Eisessig, ferner in Ammoniak, Alkalihydroxyd und Alkalikarbonat. Die Formeln von Sapogenin, wie von der Quillajasäure sind noch nicht zweifelsfrei festgestellt. Der bei der Spaltung der Quillajasäure entstehende Zucker ist zum Teil Galaktose, zum Teil ein durch Hefe nicht vergärbare rechtsdrehender Zucker. Eine freie Säure vom Schmp. 167° findet sich in sehr geringer Menge im Quillajaextrakt. Durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol wurde sie in farblosen Kristallnadeln erhalten. Sie ist stickstofffrei; zur Elementaranalyse war eine ausreichende Menge nicht vorhanden.

Zur Kenntnis der Rhamnoside; von E. Schmidt, N. Wailaschko und D. H. Brauns¹. Nach einer kurzen Übersicht über Vorkommen und Wesen der Rhamnoside geben Verf. ihre Beobachtungen bei der Untersuchung von Rutin, Sophorin, Kappern-Rutin und Robinin bekannt. *Rutin* findet sich in *Ruta graveolens*, *Aesculus Hippocastanum*, *Polygonum Fagopyrum*, *Humulus Lupulus*, *Hippophäa rhamnoides*, *Cornus mascula*, *Leucojum vernum*, *Acer pseudo-platanus*. Die Untersuchung des Rutin von *Ruta graveolens* ergab folgendes: Die Zusammensetzung des im Wassertrockenschrank getrockneten Rutin ist $C_{27}H_{30}O_{16} + 2H_2O$; das Kristallwasser entweicht bei 110° , sowie bei längerer Aufbewahrung im Vakuum. Das bei der hydrolytischen Spaltung gebildete Quercetin ist übereinstimmend mit dem aus Quercitrin erhaltenen. Die bei der Spaltung auftretenden Saccharide sind Rhamnose und Glykose. *Sophorin* ist in den chinesischen Gelbbeeren, den Blütenknospen von *Sophora Japonica*, die als Farbmateriale verwendet werden, anzutreffen. Das im Wassertrockenschrank getrocknete Sophorin entspricht der Formel: $C_{27}H_{30}O_{16} + 2H_2O$; das Kristallwasser entweicht bei 110° , sowie bei langer Aufbewahrung im Vakuum über Schwefelsäure; es wird aber beim Stehen an der Luft binnen 24 Stunden wieder aufgenommen. Das *Kappern-Rutin* aus den Blütenknospen von *Capparis spinosa* erwies sich gleichfalls als identisch mit dem Rutin der Gartenraute: es hat dasselbe Molekulargewicht, zeigt das gleiche Verhalten beim Trocknen und liefert die gleichen Spaltungsprodukte und zeigt nur beim Schmelzen eine geringe Abweichung, während das Rutin bei 185° anfängt zusammenzusintern und bei $188-190^{\circ}$ schmilzt, sintert das Kappern-Rutin bereits bei 175° . Das *Robinin* aus den Blüten von *Robinia Pseudacacia* bildet feine, blaßgelbliche Nadeln, die bei $190-192^{\circ}$ sintern und bei 195° schmelzen. Dem im Wassertrockenschrank getrockneten Robinin kommt die Formel: $C_{28}H_{40}O_{19} + \frac{1}{2}H_2O$ zu; beim Trocknen verhält es sich wie Rutin und Sophorin.

Über das Kappern-Rutin, das Rhamnosid der Blütenknospen von Capparis spinosa; von D. H. Brauns². Zur Darstellung dieses Rhamnosids dienten die im Handel befindlichen, in Essig eingelegten Kappern. Dieselben lieferten eine Ausbeute von 0,32 % Roh-Kappern-Rutin. Aus getrockneten bereits geöffneten Knospen

1. Arch. d. Pharm. 1904, 210.

2. Ebenda 556.

von *Capparis spinosa* konnte Verf. kein Kappern-Rutin erhalten. Die Eigenschaften des Kappern-Rutins stimmen im allgemeinen mit denen des Sophorins und des Rutins aus der Gartenraute überein, das Kappern-Rutin nimmt jedoch am Lichte schneller und intensiver eine grünlliche Färbung an und auch im Schmelzpunkte zeigt es eine gewisse Differenz. Bei der hydrolytischen Spaltung gibt das Kappern-Rutin ebenfalls Quercetin, Rhamnose und Glykose.

Über das Robinin; von N. Waliaschko¹. Zur Darstellung des Robinins hat Verf. frisch gesammelte Blüten von *Robinia pseudacacia* zweimal je 2 Stunden lang ausgekocht und die Masse heiß ausgepreßt. Das beim Erkalten ausgeschiedene Rohrobinin wurde mit heißem Alkohol ausgezogen und wiederholt aus heißem Wasser umkristallisiert. Aus 60 kg frischen Blüten wurden so 87 g oder 0,145 % Robinin gewonnen. Dasselbe bildete ein kristallinisches, blaßgelbes, geruch- und geschmackloses Pulver, das bei 188° zusammensintert und bei 195° schmilzt. Es löst sich in kochendem Wasser 1:50, in kaltem 1:3000, es ist schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol löslich. Die Zusammensetzung desselben fand Verf. zu $2(C_{33}H_{40}O_{19}) \cdot 15 H_2O$ in lufttrocknem Zustande oder zu $2(C_{33}H_{40}O_{19}) \cdot H_2O$ für das bei 100° getrocknete Präparat. Das letzte Molekül Kristallwasser entweicht erst bei 110°. Bei der Spaltung mittels verdünnter Säure wurden erhalten 1 Molekül Robinin, 2 Moleküle Rhamnose und 1 Molekül Galaktose.

Über das Rutin der Gartenraute; von N. Waliaschko². Verf. kochte zur Darstellung des Rutins das trockene und geschnittene Kraut von *Ruta graveolens* zweimal je 2 Stunden lang mit Wasser aus, preßte heiß aus und versetzte die halberkalteten Auszüge mit verdünnter Eiweißlösung, kochte alsdann bis zur Klärung und filtrierte. Das sich beim Erkalten allmählich abscheidende Rutin wurde mit kaltem Wasser gewaschen und wiederholt aus heißem Wasser umkristallisiert. Das Rutin bildet ein kristallinisches, hell schwefelgelbes Pulver, welches neutral, geruch- und geschmacklos ist und bei 185° anfängt zusammenzusintern und bei 188—190° zu schmelzen. Es löst sich in etwa 200 Teilen kochendem und 7800 Teilen kaltem Wasser. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt es sich intensiv gelb, mit Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,4 rotbraun. Das Rutin kristallisiert mit 3 Molekülen Kristallwasser. Durch Spaltung mittels sehr verdünnter Schwefelsäure erhielt Verf. Rutin-Quercetin, Rhamnose und Glykose.

Über das Sophorin, das Rhamnosid der Blütenknospen von Sophora japonica berichtete D. H. Brauns³. Aus chinesischen Gelbbeeren in Körnern, bestehend aus Blütenknospen, Blütenstielen und Stengeln von *Sophora japonica* erhielt Verf. durch Auskochen mit Wasser und Umkristallisieren der beim Erkalten ausgeschiedenen Kristalle das Sophorin. Dasselbe schmolz bei 185—189° und entsprach, im Wassertrockenschranke getrocknet, der Formel $C_{27}H_{30}O_{16} + 2 H_2O$. Bei 110° getrocknet ist das Sophorin wasserfrei. Durch

1. Arch. d. Pharm. 1904, 383.

2. Ebenda 225.

3. Ebenda 547.

Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure erhielt Verf. Sophoretin, welches nach den Untersuchungen des Verf. identisch ist mit Quercetin. Außerdem entstanden Rhamnose und Glykose. Aus den Untersuchungen des Verf. geht ferner noch hervor, daß das Sophorin identisch ist mit dem Rutin der Gartenraute, zumal auch der Schmelzpunkt derselbe ist.

Gewinnung von Salicin; von D. Crispo¹. Die Rinde der »roten Weide« wird in einem geeigneten Apparate gekocht oder digeriert, der Saft, welcher vom letzten Digestor kommt, wird mit Baryumoxyd oder Zinksulfat behandelt, um den Gerbstoff abzuscheiden. Den filtrierten Saft versetzt man mit Kalkmilch, kocht, fügt Zinksulfat hinzu und entfernt den Überschuß an Kalk durch Natriumkarbonat. Der Saft wird wieder filtriert und in einem geeigneten Vakuumapparate eingedampft. Das Salicin kristallisiert nach dem Erkalten langsam aus, man reinigt dasselbe durch Bleisubacetat, dessen Überschuß durch Schwefelwasserstoff entfernt wird. Die Kristalle werden ausgeschleudert, die Mutterlauge wird bei dem Verfahren wieder verwendet. Engl. Pat. 6817.

Saponarin, ein Glykosid, das durch Jod blau gefärbt wird; von G. Barger². Verf. hat das Glykosid Saponarin aus *Saponaria officinalis* isoliert. Es wurde aus einem Gemisch von Pyridin und Wasser in kleinen Nadeln kristallisiert erhalten. In Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln ist das Saponarin unlöslich, es löst sich aber leicht in Alkalilauge und in Pyridin. Es schmilzt bei 231° C. unter Zersetzung. Säuert man die gelbe Lösung des Saponarins in Alkalilauge an, so bleibt es lange Zeit »im Zustande einer Pseudolösung« erhalten und gibt mit Jodjodkaliumlösung eine intensive Blau- oder Violettfärbung. Die lufttrockenen Kristalle des Glykosids geben beim Erhitzen oder über Schwefelsäure Wasser ab, ziehen aber leicht wieder Wasser an. Bei der Hydrolyse liefert das Saponarin Glykose und *Saponaretin*, welches aus konzentrierten Lösungen als ein dickes, gelbes Öl, aus verdünnten Lösungen in fester Form abgeschieden wird. Das Saponaretin scheint den Flavonen nahe zu stehen. Beim Schmelzen mit Ätzkali liefert es p-Hydroxybenzoesäure und einen roten Körper, der die Phloroglucinreaktion gibt.

Darstellung eines neutralen in Wasser und Alkohol löslichen, in Äther unlöslichen Saponins. Dieses Saponin kann aus seiner wässrigen oder alkoholischen Lösung durch eine gesättigte Ammoniumsulfatlösung ausgefällt werden und gibt mit Mandelins Reagens eine violette, dann rote Färbung, mit Meckes Reagens wird es violett und beim Erhitzen mit Millons Reagens rot. Zur Darstellung dieses neutralen Saponins behandelt man ein Guajakharzextrakt, welches ein neutrales und ein saures Saponin enthält, mit Bleiacetat, um so das saure Saponin als Bleisalz auszufällen. Danach fällt man das neutrale Saponin ebenfalls als Bleisalz durch Behandlung des sich ergebenden Filtrates mit Bleiessig. Letzteres Saponinbleisalz

1. Chem.-Ztg. 1904, 732.

2. Chem. News 1904, 90, 183.

zersetzt man mit Schwefelwasserstoff und scheidet so reines neutrales Saponin ab. Amer. Pat. No. 763 003 von R. Kobert, Rostock, übertragen auf E. Merck in Darmstadt.¹

Über das Scammonin; von P. Requier². Den Schmelzpunkt des Scammonins, der infolge der vorhergehenden Erweichung sich dem Auge nicht scharf zu erkennen gibt, bestimmte Verf. auf dem Block Maquenne durch Tastproben zu 138—140°. Als Produkte der Spaltung in alkalischer Lösung wurden gefunden: Buttersäure, Methyläthyllessigsäure, eine Säure vom Sdp. 177—190°, deren Silbersalz 49,78 % Ag enthält, eine Säure vom Sdp. 205—240°, wahrscheinlich eine Oxyvaleriansäure, eine kristallinische Säure vom Schmp. 63,5—64° und der Zusammensetzung einer Methylkrotonsäure, und zu 53 % Scammoninsäure. Diese spaltet sich, wie bekannt, durch Säuren in Scammonol und reduzierenden Zucker; letzteren konnte Verf. in zwei Anteile zerlegen, von denen der eine kristallisiert und eine Pentose zu sein scheint, während der andere, bisher nicht kristallisierbare als eine Methyltetrose angesprochen wird.

Die Zuckerkomponenten des Solanins. Im Anschluß an die Arbeiten von Zeisel und Wittmann³, welche entgegen den Angaben von A. Hilger und W. Merckens⁴ das Auftreten von Crotonaldehyd bei der Hydrolyse von Solanin nicht beobachten konnten, und neben Dextrose auch Rhamnose als Spaltungsprodukt erhielten, teilten Votocek und Vondráček⁵ mit, daß es ihnen bereits früher gelungen sei, im Solanin als Spaltungsprodukt ein Methylphenylhydrazon vom Schmp. 187° nachzuweisen. Denselben Körper erhielten sie auch aus hydrolysierten Convallamarin. Beide Glykoside ergaben bei der Spaltung neben d-Glykose noch eine zweite Hexose. Diese Hexose erwies sich nach neueren Arbeiten der Verff. als d-Galaktose. Ein Vergleichsversuch mit einer Galaktose und Methylphenylhydrazin ergab dasselbe Hydrazon vom Schmp. 187—188°, welches die Verff. vorher aus Solanin und Convallamarin dargestellt hatten. Beide aus den letzterwähnten Glykosiden dargestellten Hydrazone ergaben durch Spaltung (mit Benzaldehyd) d-Galaktose, die durch Schmelzpunkt, Drehungsvermögen, ihr Phenylsazon und dadurch, daß sie bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure gab, als solche charakterisiert wurde.

Zur Bestimmung von Strophanthin im Strophanthussamen gab Dohme⁶ folgendes Verfahren an: Man extrahiert eine gewogene Menge des fein gepulverten Strophanthussamens mit Alkohol, entfernt den Alkohol, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und schüttelt mit Chloroform. Der wässrige Auszug wird mit Schwefelsäure angesäuert und eine Stunde lang auf dem Wasserbade er-

1. Chem.-Ztg. 1904, 668.

2. Journ. de Pharm. et de Chim. 1904,

148 u. 213.

3. Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 3554.

4. Dies. Bericht

1903, 358.

5. Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 4372.

6. Chem. and

Drugg. 1904, 44, 15.

wärmt. Hierbei wird das Strophanthin in Glykose und Strophanthidin gespalten. Das letztere zieht man mit Chloroform aus, verdampft das Chloroform und bringt den Rückstand zur Wägung. Die gefundene Menge Strophanthidin mit 2,74 multipliziert soll den Gehalt an Strophanthin ergeben.

Über Xanthoxylin. Außer dem bisher unter dieser Bezeichnung bekannten, von Stenhouse aus *Xanthoxylum piperitum* D. C. isolierten Bitterstoff existiert ein zweiter des gleichen Namens, welcher von Colton aus *Xanthoxylum Carolinianum* oder *X. Clava Herculis* gewonnen wurde. Staples hat nun einer dritten kristallinischen Substanz aus *Xanthoxylum fraxineum* oder *X. Americanum* denselben Namen gegeben. Gordin¹ schlägt vor, die Bezeichnung Xanthoxylin für das Stenhousesche Präparat beizubehalten, das von Colton gewonnene als Xanthoxylin N. (northern), das Staplesche als Xanthoxylin S. (southern) zu bezeichnen.

7. Farbstoffe.

Perkin und Phips² berichteten über einige *natürliche Farbstoffe*. Die Blüten von *Prunus spinosa* enthalten sowohl Quercetin wie Kämpherol, während in *Viola odorata* und in *Trifolium repens* allein Quercetin gefunden wurde. Aus dem japanischen Farbstoffe »*Fukugic*«, dessen botanische Herkunft noch unbekannt ist, wurde ein neuer Farbstoff $C_{17}H_{13}O_6$ isoliert. Derselbe bildet gelbe, prismatische Nadeln vom Schmp. 288—290°, deren allgemeine Eigenschaften anzeigen, daß er sehr nahe mit Luteolin verwandt ist. *Myricetin* gibt beim Bromieren in Gegenwart von Alkohol ein Gemisch von Tetrabrommyricetin und Tetrabrommyricetinäthyläther $C_{15}H_5Br_4O_7 \cdot OC_2H_5$, welcher farblose Nadeln vom Schmp. 146° bildet. *Hesperitin* hat nach neueren Untersuchungen die Formel $C_{16}H_{14}O_6$, während früher das Doppelte angenommen wurde.

Über die Nilblaubase; von M. Heidenheim³.

Darstellung eines Kondensationsproduktes aus dem Farbstoffe des Blauholzes und Formaldehyd. Man kann sowohl von reinem Hämatoxylin, als auch von Blauholzabkochungen ausgehen, die Eigenschaften des Produktes sind in beiden Fällen die gleichen, nur ist im letzteren Falle die Farbe etwas dunkler. Beispielsweise wird 1 kg Hämatoxylin in 10 l Wasser und 3 kg 40 %igen Formaldehyd gelöst, die Lösung zum Kochen erhitzt und unter Umrühren 2½ kg Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 zuzießen gelassen. Sobald keine Zunahme des entstandenen Niederschlages mehr wahrnehmbar ist, d. h. nach etwa 10 Minuten, wird das Ganze rasch in 20 bis 30 l kaltes Wasser gegossen, wodurch die Bildung von sonst auftretenden harzigen Klümpchen vermieden wird. Man läßt 12 Stunden absetzen, wäscht mit kaltem Wasser bis zur neutralen Reaktion, filtriert und trocknet bei niedriger Temperatur. Zur Darstellung

1. Pharmaceutic. Review 1903, 376; d. Pharm. Centralb. 1904, 100.

2. Chem.-Ztg. 1904, 42.

3. Münch. med. Wochenschr. 1903, 2041.

aus Blauholzlösungen nimmt man am besten Auszüge, die durch Extraktion bei 40—50° hergestellt sind und direkt oder durch Eindampfen auf ein spez. Gewicht von 1,035—1,065 gebracht werden, und die man so lange in der Kälte stehen läßt, bis sie auf Zusatz von kaltem Wasser keine Trübung zeigen, also völlig frei von harzigen Substanzen sind. Die Produkte sind in Wasser und sauren wässerigen Lösungen ganz unlöslich, lösen sich aber selbst in ganz schwach alkalischen Flüssigkeiten leicht auf. Sie gehen daher als Arzneimittel unverändert durch den Magen und gelangen erst im Darne zur Wirkung. Auch haben sie eine stark vernarbende Wirkung. D. R.-P. 155630. Dr. R. Lepetit, Susa, Italien¹.

Über die Synthese des Fisetins; von St. v. Kostanecki². Durch Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf Resacetophenonmonomethyläther bzw. Phloracetophenonmonomethyläther bei Gegenwart von Natronlauge entstehen statt Flavanone die mit diesen isomeren o-Oxychalkone. Durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren gehen diese in farblose Verbindungen über, die beim Kochen mit absolutem Alkohol Flavanone geben. Das auf diese Weise aus dem 2'-Oxy- 4'-Äthoxy- 3, 4 dimethoxychalkone dargestellte 3 Äthoxy- 3', 4' dimethoxyflavanon gibt bei der Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure in alkoholischer Lösung das Isonitroso-3-äthoxy-3', 4' dimethoxyflavanon, das durch Kochen mit Mineralsäuren unter Abspaltung von Hydroxylamin in das 3-Äthoxy-3', 4'-dimethoxyflavonol übergeht. Durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure erhält man das 3, 3', 4'-Trioxylflavonol, das mit dem Farbstoffe von *Rhus cotinus*, dem Fisetin identisch ist.

Synthese des Quercetin. St. v. Kostanecki, V. Lampe und J. Tambor³ ist es gelungen, analog der Synthese des Fisetin auch das Quercetin synthetisch darzustellen. Die von v. Kostanecki 1893 aufgestellte Konstitutionsformel, nämlich 1.3.3'.4'-Tetraoxyflavonol, hat sich als richtig erwiesen. Verff. gingen von dem 2'-Oxy-4'.6'.3.4-Tetramethoxy-chalkon aus. Dieser Körper geht durch 24stündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure am Rückflußkühler in das 1.3.3'.4'-Tetramethoxy-flavanon über, aus welchem durch Behandeln mit Amylnitrit das Isonitroso-1.3.3.4'-Tetramethoxy-flavanon entsteht, das in Eisessig gelöst und unter Zusatz von 10 % iger Schwefelsäure einige Zeit gekocht unter Hydroxylaminabspaltung 1.3.3.4'-Tetramethoxy-flavonol bildet. Dieser Körper läßt sich durch anhaltendes Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure vollständig entmethylieren, sodaß sich schließlich Quercetin ergibt. Das reine künstliche Quercetin zersetzt sich bei 313° C., das natürliche, aus Quercitrin dargestellte schmolz bei 312—314° C., entgegen den sonstigen in der Literatur anzutreffenden Angaben (über 250° C.).

1. Apoth.-Ztg. 1904, 882.

2. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 107.

3. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 1402.

8. Eiweißstoffe, Leimsubstanzen und Fermente.

Neuere Forschungen auf dem Gebiete der Eiweißchemie; von A. Kossel¹. Das Eiweißmolekül ist aus einer Anzahl organischer Gruppen zusammengesetzt, die relativ leicht von einander getrennt werden können, aber in sich einen festeren Zusammenhang besitzen. Diese Bausteine des Eiweißmoleküls sind untereinander verschieden, und zwar besteht die Mehrzahl derselben aus Aminosäuren, welche die Glieder homologer Reihen bilden. Die Eiweißkörper unterscheiden sich von einander durch die Natur und Menge zusammengelagerter Gruppen. Die einfachsten Eiweißsubstanzen sind die Protamine, welche vom Verf. zum Teil in Gemeinschaft mit Dakin genauer untersucht worden sind. Das einfachste Protamin ist nach den bisherigen Untersuchungen das *Scombrin*, welches 4 verschiedene Atomgruppen, nämlich Harnstoff, Diaminoveraleriansäure (beide zu Arginin vereinigt), Alanin und Pyrrolidinkarbonsäure bei der Spaltung liefert. Das *Salmin* enthält kein Alanin, sondern statt dessen Serin, ferner Monoaminoveraleriansäure, Harnstoff und Pyrrolidinkarbonsäure. Das *Clupein* enthält außer den fünf Gruppen noch Alanin. Im *Sturin* finden sich zwei Monoaminosäuren, nämlich Alanin und Leucin, zwei Diaminosäuren, nämlich Diaminoveraleriansäure und Diaminocaprinsäure, weiterhin Harnstoff und Histidin, aber keine Pyrrolidinkarbonsäure. Im *Cyclopterin* findet sich das Tyrosin. Die Eiweißkörper im älteren Sinne des Wortes unterscheiden sich von den Protaminen durch die größere Anhäufung der Monoaminosäuren. Die Atomgruppen, welche nur einzelnen Gliedern der Protaminreihe angehören, finden sich alle in demselben Eiweißmolekül vereinigt, so daß schon hierdurch die Komplikation eine außerordentlich große wird. Außerdem treten noch andere Gruppen, welche bei den Protaminen bisher nicht aufgefunden sind, hinzu, z. T. die zweibasischen Monoaminosäuren: Asparaginsäure und Glutaminsäure.

Über Ritthausens Klassifikation der pflanzlichen Proteinkörper; von D. Prianschnikow². Nach Ansicht des Verf. bedarf die Ritthausensche Klassifikation vorläufig nur folgende Änderung: Das Legumin und Conglutin müssen aus der Zahl der Pflanzencaseïne gestrichen und einer besonderen Gruppe der Pflanzenglobuline zugerechnet werden. Alsdann ergibt sich folgende Gruppierung: 1. Die in Wasser löslichen Eiweißstoffe: Pflanzenalbumine. 2. Die in Wasser unlöslichen aber in Salzlösungen löslichen Proteinstoffe, Pflanzenglobuline. 3. Die in 70–80 %igen Alkohol löslichen Proteinstoffe, die sogar in geringen Mengen durch Kochsalzlösungen niedergeschlagen werden z. B. Gliadin. 4. Proteinstoffe, welche in den genannten neutralen Lösungsmitteln unlöslich sind, die aber durch Alkalien extrahiert und durch Säuren niedergeschlagen werden; außerdem reich an Phosphor sind: die Pflanzencaseïne.

1. Ztschr. f. angew. Chem. 1904, 948.
Bd. 60, 15.

2. Landw. Versuchsstat.

Bestimmung der Stickstoffbindung in den Proteinkörpern; von Th. L. Osborne und J. F. Harris¹.

Anwendung von Molischs Reaktion auf vegetabilische Proteine; von Th. L. Osborne und J. F. Harris².

Spezifische Drehung einiger vegetabilischer Proteine; von Th. L. Osborne und J. F. Harris³.

Über die Tryptophanreaktion verschiedener Proteine; von Th. L. Osborne und J. F. Harris⁴.

Über die Grenzen der Fällung mit Ammonsulfat bei einigen vegetabilischen Proteinen; von Th. L. Osborne und J. F. Harris⁵.

Zur Kenntnis der Stickstoffbindung im Eiweiß; von C. H. Rothera⁶. Verf. macht ebenso wie Embden die Beobachtung, daß mit Säuren hydrolysiertes Serumalbumin bei der Destillation mit Magnesia im Vakuum je nach der Temperatur und der Konzentration der Flüssigkeit verschiedene Ammoniakwerte liefert. Bei der Destillation im Vakuum bei 40° lassen sich bei der Säurespaltung um etwa $\frac{2}{3}$ des dem Serumalbumin zukommenden Amidstickstoffs direkt in Form von Ammoniak erhalten, das letzte Drittel wird erst bei höherer Temperatur in Ammoniak übergeführt.

Über die Wirkung von Schwefel auf Eiweißkörper; von A. Heffter und M. Hausmann⁷. Verff. fanden, daß beim Vermischen von Eiklar mit gereinigten Schwefelblumen oder präzipitiertem Schwefel nach etwa 15 Minuten Schwefelwasserstoffentwicklung eintritt. Es zeigte sich, daß das Ovalbumin Schwefelwasserstoff bildet, nicht aber das Globulin. Verff. sind der Ansicht, daß die Reaktion in der Weise zu stande kommt, daß zwei Eiweißmoleküle unter Abgabe von je einem H-Atom unter Bildung eines disulfidartigen Körpers zusammentreten.

Orcin-Eisenchloridreaktion zur Untersuchung von Kohlenhydraten und Eiweißkörpern. Die von Bial⁸ meist für Pentosen angegebene Reaktion ergab mit reinem Reagens bei einer Anzahl von Hexosen charakteristische Farben- und Spektralerscheinungen. Es tritt ein blaugrüner Farbstoffniederschlag auf, der in Amylalkohol sich löst und nur bei Anwesenheit von freien Hexosen einen Streifen in Grün und Gelb des Spektrums zeigt, während der Pentosenstreifen das Gelb frei läßt. Nach P. Mayer ergaben gespaltenes Eieralbumin, Blotalbumin, Blutglobulin die Hexosenreaktion, Kasein und Pseudomucin aber nicht. Glykosamin mit Salzsäure und salpetrigsaurem Kalium behandelt, ebenso Glykose ergaben den Pentosenstreifen. In den bei der Verdauung von Blutglobulin mit Trypsin entstehenden Peptonen war die Hexosenreaktion positiv. Die Reaktion scheint von Wert zu sein für die Beurteilung der Verteilung der Kohlehydratgruppen auf die einzelnen Organalbumine des Körpers.

1. Ztschr. f. anal. Chem. 1904, 286. 2. Ebenda 299. 3. Ebenda 372. 4. Ebenda 376. 5. Ebenda 378. 6. Hofmeisters Beiträge zur Physiol. Bd. 5, 442. 7. Ebenda 213. 8. Münch. med. Wochenschrift 1903, No. 43.

Zur Darstellung von *Liquor Ferri albuminati* empfiehlt Deér Endre¹ statt der in der Ph. Helv. III vorgeschriebenen 200 Teile ungefähr 250 Teile frischen Eiweißes (im Winter sogar noch etwas mehr, da die Konzentration des Eiweißes im Winter vermindert zu sein scheint) zu nehmen. Außerdem soll man die verdünnte Eisenoxychloridlösung in dünnem Strahle zu der ebenfalls erwärmten und verdünnten Eiweißlösung gießen, weil sich alsdann letztere stets im Überschusse befindet und so eine teilweise Lösung des Niederschlages durch überschüssige Eisenoxychloridlösung verhindert. Das so entstandene Ferrialbumin setzt sich als dichter und leicht trennbarer Niederschlag zu Boden. Zur Vermeidung des Gelatinieren des fertigen Präparates vermindere man den Weingeistgehalt und füge ungefähr 5 % Zucker hinzu. Auf diese Weise erhält man eine fast grenzenlos haltbare Lösung.

Herstellung eines konzentrierten Eisenalbuminates. Auf folgende Weise hat man ein bei jeder Temperatur unbegrenzt haltbares konzentriertes Präparat von nicht nur doppelter, sondern sogar drei- bis fünffacher Konzentration herstellen können. Man fällt zu dem Zwecke Eisenalbuminat und wäscht es nach der Vorschrift im Arzneibuch IV aus. Der Niederschlag wird abgepreßt und mit verdünntem Spiritus versetzt. Das so gewonnene Präparat wird erst bei Gebrauch mit Wasser, Natronlauge und Spiritus verdünnt und gibt dabei eine sofort gebrauchsfertige, blanke und klare Lösung, die alle Eigenschaften eines aus frisch bereitetem Niederschlag hergestellten Liquor hat. D. R.-P. 150 485. »Sicco«, Med.-Chem. Institut Fr. G. Sauer, Berlin².

Darstellung von Liquor Ferri et Mangani peptonati. An Stelle des nach der Vorschrift des D. Ap.-V. hergestellten Präparates, welches nicht schmackhaft sein soll, empfiehlt Riemer³ einen Eisenmanganpeptonatliquor nach folgender Vorschrift: Man löst 500 g Pepton Witte in 5000 g heißem Wasser, filtriert die heiße Lösung blank, läßt vollständig erkalten und gibt in dünnem Strahle unter beständigem Umrühren 9000 g Liqu. Ferri oxychlorat. hinzu. Nachdem die Mischung sich geklärt hat, neutralisiert man mit 280 g Liqu. Ammon. caust. (0,960 spez. Gew.). Der entstandene Niederschlag wird ausgewaschen, abgepreßt, dann in einer Mischung von 8750 g Sirup simplex (6 + 3) und 400 g Liqu. Ammon. caust. gut verteilt und in einem mit Deckel verschlossenen emaillierten Gefäße im Dampfbade so lange gelinde erwärmt, bis das Eisenpeptonat sich blank gelöst hat. Dann fügt man eine Lösung von 300 g Acid. citric. in je 750 g Liqu. Ammon. caust. und Aqu. dest. und zum Schlusse 250 g Mangan. citric. zu. Jetzt wird unter beständigem Rühren abgedampft bis zur gänzlichen Vertreibung des Ammoniaks und die Flüssigkeit mit Wasser auf 16 660 g Gewicht gebracht. Das erhaltene Produkt ist Liqu. Ferri Mangan. peptonat. triplex. Die Verdünnung des Liqu. triplex geschieht dann in der Weise, daß derselbe zuerst mit Wasser auf

1. Apoth.-Ztg. 1904, 171 u. 272.

2. Ebenda 263.

3. Ebenda 94.

40 000 verdünnt und dann in dünnem Strahle eine Mischung von 100 Benediktiner-Essenz und je 5000 Spiritus und Wasser zugefügt wird. Das so hergestellte Präparat ist im durchscheinenden Lichte blank, im darauffallenden wenig trübe, von angenehmem Geschmack und nach Angabe des Verf. unbegrenzt haltbar. Es enthält 0,6 % Eisen und 0,1 % Mangan.

Über ein Manganalbuminat; von Dioscoride Vitali¹. Behandelt man 100 g klein geschnittenes Fleisch mit einer 5 %igen Permanganatlösung, so beobachtet man, daß nach wenigen Augenblicken die violettrote Farbe der Lösung verschwindet; die Fleischstückchen nehmen auf der Oberfläche eine braune Färbung an und sind von einer Flüssigkeit durchtränkt, die nach dem Abpressen und Filtrieren klar und auch von brauner Farbe ist. Verf. hat nachgewiesen, daß diese braune Farbe herrührt vom Hydroxyd des Mangansuperoxyds, das sich durch Reduktion des Permanganats durch die organischen Substanzen des Fleisches gebildet hat. Die vom Fleisch durch Pressen und Filtrieren getrennte Flüssigkeit ist eine Lösung von Eiweiß und Hydroxyd des Mangansuperoxyds. Dasselbe Produkt erhält man durch Behandeln von Eiereiweiß mit Permanganatlösung. Man nimmt das Eiweiß von drei Eiern, rührt es mit Wasser an, läßt absetzen und kocht durch Leinwand. Dann fügt man 30 ccm einer 5 %igen Permanganatlösung in kleinen Portionen und unter beständigem Umrühren hinzu, bis die Flüssigkeit eine braune Farbe angenommen hat, worauf man dieselbe in Glasschalen bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur verdampft. Um ein wasserlösliches Präparat zu erhalten, darf die Temperatur von 30° nicht überschritten werden. Man erhält so das Albuminat in mehr oder weniger feinen Schuppen, die durchscheinend und von brauner Farbe, fast geschmacklos, in kaltem Wasser langsam, in warmem schneller löslich sind. Die Lösung ist von gelbbrauner Farbe und gibt alle Protein-Reaktionen, Biuret, Xantoprotein, mit Millon- und Fröhdeschen Reagens etc.) fällt Blei- und Quecksilberlösungen, Ferrocyankalium und Essigsäure, Nitroprussidnatrium und Essigsäure. Die Lösung gibt auf Zusatz von Essigsäure einen Niederschlag, der sich in einem Überschuß von Essigsäure auflöst, mit Kalilauge gibt sie keinen Niederschlag. Auf Zusatz von Alkohol trübt sie sich, setzt man noch Äther hinzu, so erhält man einen Niederschlag von brauner Farbe. Daß das Albuminat Mangan enthält, weist man durch die bekannte grüne Schmelze nach. Daß das Mangan als Hydroxyd des Mangansuperoxyds vorhanden ist, kann man mit alkoholischer Guajak-tinktur, mit Salzsäure und Jodstärkekleister, mit Alcinlösung etc. nachweisen. Das Manganalbuminat enthält 3,3 % Mn_2O_4 . Die Lösung hält sich sehr lange, ohne sich zu zersetzen, und da das Präparat leicht assimilierbar ist, wie Verf. mit Pepsin und Salzsäure nachgewiesen hat, so kann man es als ein gutes Manganpräparat

1. Bollet. Chimic. Farmaceut. Fasc. 17, 601.

gegen Bleichsucht und Anämie ansehen, das außerdem noch den Vorteil hat, geschmacklos zu sein.

Über die Wirkung von Quecksilberchlorid auf Eier- und Serumalbumin und auf die Nukleoproteide der Bakterien; von E. Carapelle¹. Verf. kam zu folgenden Ergebnissen: Sublimat bildet mit Eiweiß kein Additionsprodukt, da der durch Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Eiweiß nach dem Auswaschen kein Chlor enthält. Es ist also das Reaktionsprodukt des Sublimats mit Eier- und Serumalbumin wie mit Bakterien-Nukleoproteiden ein wahres Quecksilberalbuminat, d. h. eine Verbindung des Albumins mit Quecksilber. Diese Verbindung ist in einem Albuminüberschuß löslich. Bakterien-Nukleoproteide werden vom Sublimat sowohl in wässriger, wie in alkalischer Lösung, wie auch bei Anwesenheit von Blutserum gefällt.

Darstellung von Formaldehyd-Wismut-Eiweißverbindungen. Es wurde gefunden, daß der unter dem Namen »Bismutose« bekannte Körper durch die Einwirkung von Formaldehyd in eine neue Verbindung übergeht, welche ohne Beeinträchtigung ihrer therapeutischen Wirkung den Nachteil der Giftigkeit und Quellbarkeit nicht besitzt und sich daher auch zur äußerlichen Anwendung, namentlich bei Brandwunden, eignet. Beispielsweise wird die aus 1 kg Eialbumin nach D. R.-P. 117 269² dargestellte Wismut-Eiweißverbindung nach dem Filtrieren in rohem Zustande, also noch vor dem Auswaschen, in Form einer Paste mit 0,3 kg Formaldehyd von 40 % 2—3 Tage stehen gelassen, bis der Aldehydgeruch verschwunden ist. Hierauf wird das Produkt filtriert und so lange gewaschen, bis die Waschwässer neutral reagieren und mit Silbernitrat keinen Niederschlag geben. Alsdann wird gepreßt und getrocknet. Die so erhaltene Formaldehydverbindung unterscheidet sich äußerlich nicht von der Bismutose; sie quillt aber mit Wasser nicht mehr zu einer butterweichen Masse auf. Die neue Verbindung zeigt einen Gehalt von 20—22 % Bi und 0,4 % Formaldehyd. D. R.-P. 150 201. Kalle & Co., Biebrich a. Rh.³

Über Arsylin und Protlylin; von C. Schaerges⁴. Das Protlylin ist bekanntlich eine Eiweißverbindung, die durch Einwirkung von anhydri scher Phosphorsäure auf Eiweiß dargestellt wird. In diese Phosphoreiweißverbindung lassen sich unbeschadet ihres Phosphorgehaltes Halogene und auch Arsen einführen. Die Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. hat Versuche zur Herstellung eines Arsen-Phosphor-Eiweiß angestellt, die zur Gewinnung eines Präparates führten, das sie Arsylin nennt. Durch Versuche am Hunde wurde festgestellt, daß die Giftigkeit gegenüber arsenig- und arsensauren Verbindungen sehr herabgesetzt ist, und daß Hunde auf 1 kg Körpergewicht 2 g Arsylin gut vertragen, bei der Verfütterung ganz frisch und munter bleiben, und sich ähnlich wie nach Protlylinfutter verhalten. Das Arsylin enthält 0,1 % Arsen

1. Chem.-Ztg. 1904, 550.

3. Apoth.-Ztg. 1904, 279.

2. Dies. Bericht 1908, 865.

4. Pharm. Centralh. 1904, 665.

und 2,6 % Phosphor. Es ist gelblichweiß, geruchlos und von schwach säuerlichem Geschmack. Zu den Lösungsmitteln verhält es sich wie das Protulin. Die Verdauung erfolgt erst im Darm bezw. vom Darm aus. Die Einzelgabe ist 1 g, Tagesgabe 3—4 g.

Zur Bestimmung des Phosphors im Protulin verfährt man nach P. Schwarz¹ in folgender Weise: 3 g Protulin werden mit der 5—10fachen Menge Soda-Salpetermischung (1 : 2) fein zerrieben, im Porzellantiegel nach Überschichtung mit einer kleinen Menge der gleichen Mischung geschmolzen und die Schmelze unter Zusatz von Salzsäure in Wasser gelöst. Die stark salzsaure Lösung wird zur Überführung aller Phosphorsäure in Orthosäure drei Stunden gekocht, nötigenfalls noch etwas eingedampft und filtriert. Nach dem Übersättigen mit starkem Ammoniak fällt eine geringe Menge von Phosphaten aus. Diese sammelt man auf einem Filter und stellt das Filtrat vorläufig bei Seite. Den Niederschlag löst man in verdünnter Salpetersäure und fällt die Phosphorsäure in üblicher Weise mit molybdänsaurem Ammon. Der Niederschlag wird gesammelt, gewaschen und vermittels Ammoniak in Lösung gebracht. Die letztere wird mit dem oben erhaltenen Filtrate vereinigt und in der Flüssigkeit die gesamte Phosphorsäure in üblicher Weise bestimmt.

Die schwefelhaltigen Abbauprodukte der Eiweißkörper und deren Konstitution; von Emil Abderhalden².

Über die Hydrolyse von Proteinstoffen; von E. Fischer und E. Abderhalden³. Bei der Hydrolyse von Kasein beobachteten Verff. neben Tyrosin noch zwei Verbindungen, Lysin und eine Aminosäure von der Formel $C_{12}H_{16}N_2O_5$. Letztere muß eine gesättigte aliphatische Oxyaminosäure sein, Verff. nennen dieselben vorläufig *Diamintriöldodecansäure*. Sie schmilzt unter Braunfärbung und Gasentwicklung bei 255°. Die Ausbeute betrug $\frac{3}{4}$ % des Kaseins. Bei der Hydrolyse von Gelatine erhielten Verff. Serin in einer Ausbeute von 0,4 %.

Peptonisierung von Pflanzeneiweiß mittels Hefe; von Th. Bokorny⁴.

Über das Vorkommen von Pepton in Pflanzensamen; von W. R. Mark⁵. In ungekeimten Samen von Lupinen, Gerste und Hafer fand Verf. einen peptonartigen Stoff. Die wässrige Lösung des Peptons ist stets bräunlich gefärbt und reagiert sauer. Bei der Spaltung mit Schwefelsäure konnten Lysin, Arginin und Glutaminsäure isoliert werden.

Darstellung reiner halogenwasserstoffsaurer Peptonsalze. Nach D. R.-P. 54 587 und 54 747 erhält man halogenwasserstoffsaurer Peptonsalze, welche mit gewissen Metallsalzen leicht Doppelsalze geben; von letzteren wurde das Quecksilberdoppelsalz in die Therapie eingeführt, gab eben bei subkutanen Injektionen entzündliche

1. Wien. klin. Rundsch. 1904, 189. 2. Biochem. Centralbl. 1904, 257. 3. Ztschr. f. physiol. Chem. Bd. 42, 540. 4. Pharm. Centralh. 1904, 352. 5. Ztschr. f. physiol. Chem. Bd. 42, 259.

Reizungen, welche auf die Anwesenheit von organischen Salzen zurückzuführen sind, die bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf die Peptone oder Proteinkörper entstehen. Nach dem D. R.-P. No. 156 399 von Kalle & Co.¹, Biebrich a. Rh. können diese organischen Salze durch vorsichtiges Behandeln der halogenwasserstoffsäuren Peptonsalze mit Alkalikarbonaten entfernt werden. Die dann erhaltenen Quecksilberdoppelsalze verursachen bei subkutaner Anwendung keine Schmerzen.

Die »Kohlehydratgruppe« des Serumglobulins, des Serumalbumins und des Eieralbumins. Im Gegensatz zu früheren Autoren, namentlich zu Langstein², die nicht nur aus Mucinen und Mucoiden, sondern auch aus genuinen Eiweißkörpern erheblichere Mengen Kohlehydrate darstellten und auf deren Beteiligung am Aufbau des eigentlichen Proteinmoleküls geschlossen hatten, erhielten Abderhalden, Bergell und Dörpinghaus³ nur Spuren reduzierender Zucker, deren feste Bindung im Eiweißmolekül, sowie physiologische Bedeutung sie in Abrede stellen. Serumglobulin ergab bei der Hydrolyse mit der 20fachen Menge Bromwasserstoffsäure von 5 % höchstens 0,1 % (vom Gewichte der angewandten Substanz) Traubenzucker. Serumalbumin, nach Grubler dargestellt, verlor bei wiederholtem Umkristallisieren die Molischsche Reaktion, die als beweisend für Kohlehydrate gilt. Ein Zuckergehalt des Serumalbumins ist demnach auf eine Beimengung zurückzuführen. Eieralbumin liefert durch 5stündige Hydrolyse mit 5 %iger Salzsäure 0,25 % Glykosaminchlorhydrat; da verschiedene Präparate von Ovalbumin ungleichen Reduktionswert besitzen, beziehen die Autoren denselben auf ein in irgend einer Form beigemengtes Kohlehydrat.

Über die Hydrolyse des Kaseins; von Zd. H. Skraup⁴. Unter Anwendung später⁵ mitgeteilter Methoden gelang es Verf., aus dem Kasein teils in sehr kleinen Mengen, zum Teil aber auch in Mengen von über 1 % folgende bis jetzt noch nicht nachgewiesene Abbauprodukte zu isolieren: Diaminoglutarinsäure, Diaminoadipinsäure, Oxyaminobornsteinsäure, ferner eine der Dioxydiaminokorksäure in der Zusammensetzung entsprechende Säure, dann eine Säure $C_9H_{16}N_2O_7$ (Kaseinsäure) und eine Säure $C_{12}H_{16}N_2O_8$ (Kaseinsäure). Erstere ist nach der Zusammensetzung des Kupfersalzes dreibasisch, letztere zweibasisch. Die Kaseinsäure tritt in zwei Modifikationen auf, die eine ist schwach rechtsdrehend, die andere inaktiv.

Verfahren zur Darstellung von Kasein- und anderen Eiweißpräparaten. D. R.-P. 152 380 und 152 450 von Bauer & Co. in Berlin. Die Präparate werden gewonnen, indem man auf tierisches oder pflanzliches Kasein oder auf Alkalialbuminate Salze der fettsäuresubstituierten Glycerinphosphorsäuren oder Salze der Mannit-

1. Apoth.-Ztg. 1904, 979. 2. Dies. Bericht 1908, 869. 3. Ztschr. f. physiol. Chem. 41, 580. 4. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 1596. 5. Ztschr. f. physiol. Chem. 1904, 274.

phosphorsäure, Dulzithphosphorsäure oder Sorbitphosphorsäure einwirken läßt. Die geschmacklosen Präparate sind in kaltem Wasser unlöslich, leicht löslich in warmem Wasser¹.

Zur Bestimmung des Hämoglobineiweißes im Hämato gen fällt man dasselbe nach H. Schweitzer² aus dem mit gleichen Teilen destilliertem Wasser verdünnten Hämato gen durch absoluten Alkohol. Größere Mengen Serumalbumin oder Zusätze von Eiweiß zeigen sich infolge ihrer geringen Wasserlöslichkeit bereits vorher durch eine trübe Beschaffenheit des Hämato gens an. Gelatine und andere Verdickungsmittel, die durch Alkohol ebenfalls gefällt werden, können infolge ihres höchstens 1 %igen Zusatzes den ermittelten Eiweißgehalt nicht wesentlich beeinträchtigen³.

Darstellung eines Blutpräparates. Ein Blutpräparat, welches bei der Verdauung mit Magensaft lösliches Hämatin liefert, wird dargestellt durch Erwärmen einer Blut- oder Hämoglobinlösung mit Natriumhydroxyd oder anderem Alkali, Ansäuern der Lösung mit Salzsäure und Trocknen der ausgefällten Albuminate, welche Eisen und Phosphor enthalten. Engl. Patent No. 15 606 von A.-G. für chemische Industrie in Wien⁴.

Über *Léu r a r g y r e*, ein neues Quecksilbernukleoproteid, berichtete Adrian⁵. Es entsteht nach Stassano, wenn man lebende Bierhefe allmählich an Quecksilberchlorid gewöhnt. Die Hefe vermag dann eine nicht unbeträchtliche Menge Quecksilber zu binden, ohne daß sie durch das Quecksilberchlorid abgetötet wird. Ist das Maximum der Aufnahme erreicht, so wird die Hefe gesammelt, gewaschen und getrocknet. In diesem Präparate ist das Quecksilber durch die üblichen Reaktionen nicht nachweisbar, es ist maskiert. Wie Quecksilber vermag die Hefezelle auch Mangan, Vanadin, Silber, Arsen, Fluor, Jod und Brom aufzunehmen.

Über die Abbauprodukte des Elastins; von E. Abderhalden und A. Schittenhelm⁶. Verf. fanden Glykokoll (25,75 %), Leucin (21,28 %), Alanin (6,58 %), Phenylalanin (3,89 %), α -Pyrrolidinkarbonsäure (1,74 %), Glutaminsäure (0,76 %) und Aminovaleriansäure (1,0 %). Asparaginsäure ist sehr wahrscheinlich auch vorhanden. Den auffallend hohen Gehalt an Monoaminosäuren — die angeführten Zahlen sind mit Ausnahme derjenigen für das Glykokoll durchweg nur Minimalzahlen — und den verschwindend niedrigen Anteil an Diaminosäuren — Kossel und Kutscher fanden 0,3 % Arginin — hat das Elastin mit dem Seidenfibroin gemein.

Über das Ricin der Ricinusbohne; von T. B. Osborne und L. B. Mendel⁶. Die Ricinusbohne enthält folgende Proteine: ein Albumin, ein Globulin und eine Proteose. Wenn ganz von dem Albumin befreit, besitzen letztere beiden Substanzen keine giftige Wirkung und, obgleich sie bei weitem den größten Teil des Samens

1. Pharm. Centralh. 1904, 936.

2. d. Pharm. Ztg. 1904, 189.

3. Chem.-Ztg. 1904, 1132.

4. Répert. de Pharm. 1904, 377.

5. Ztschr.

f. physiol. Chem. Bd. 41, 295.

6. Amer. Journ. of Physiol. Bd. 10, 36.

bilden, ist der Gehalt an Albumin dennoch ziemlich bedeutend. Das Globulin wurde aus dem Salzlösungsextrakte des Samens durch Dialyse entfernt, das Albumin durch Magnesiumsulfat und die Proteose durch Alkohol. Die Giftigkeit des gereinigten Albumins war sehr groß. Subkutane Einspritzungen von 0,002 mg pro Kilo Gewicht genügten, um Kaninchen zu töten. Das Ricinpräparat besitzt auch starke Agglutinations-Eigenschaften gegenüber den roten Blutkörperchen der Warmblüter. Das vom Verf. hergestellte Präparat war in dest. Wasser löslich, koagulierte langsam bei 70–80° C. und ergab sehr ausgeprägte Proteinreaktionen. Es bestand aus 49,02 % Kohlenstoff, 6,80 % Wasserstoff, 14,54 % Stickstoff. Die Annahme, daß die giftige Wirkung einem Nicht-Proteidkörper zuzuschreiben ist, scheint durch diese Arbeit keineswegs verstärkt zu sein.

Versuche zur Reinigung des Ricins; von L. Brieger¹. Durch fraktionierte Fällung Merckscher Ricinpräparate und eines vom Verf. vor 10 Jahren durch Ausziehen der Rizinussamen mit Kaliumbikarbonat und Fällen mit Ammoniumsulfat bereiteten Giftes, das an seiner Giftigkeit noch nichts eingebüßt hatte, mit Magnesiumsulfat, verbunden mit längerem Stehen bei Zimmertemperatur, dann im Brutschrank, wurde ein eiweißhaltiges Gift gewonnen, von dem 0,1 mg pro Kilo Kaninchen letztere noch innerhalb 24–48 Stunden tötete. Im Filtrat der Magnesiumsulfatfällung befand sich ein eiweißfreies Gift, dessen tödliche Dosis pro 1 kg Kaninchen 1 mg betrug. Dem Niederschlage und Filtrate haftet das Agglutinationsvermögen für die roten Blutkörperchen an, ersterem in ungeschwächter Kraft, letzterem in nicht vollständigem Umfange. Ähnlich wie Jacoby durch Trypsin, versuchte Verf. durch Papayotin das Ricin zu reinigen, aber ohne Erfolg. Resultatlos verliefen auch die Versuche durch Einwirkung von Bakterien, die das Ricin begleitenden Eiweißkörper zu zerstören; das Ricin hatte dabei an Toxizität nicht verloren.

Über Ricin und Antiricin; von Th. Madsen und L. Walbun².

Gelatine zum pharmazeutischen Gebrauch; von J. J. Hofmann³. Unter Berücksichtigung der vielfachen Verwendung der Gelatine, nicht zuletzt als Heilmittel zum innerlichen und äußerlichen Gebrauch, hat Verf. 29 Marken verschiedener Firmen auf Wasser- und Aschengehalt untersucht, von denen die am meisten unter sich abweichenden die folgenden sind:

(Tabelle siehe folgende Seite.)

Die Anzahl Kubikzentimeter $\frac{1}{100}$ -N-Salzsäure, nötig zur Neutralisation der Asche von 1 g Gelatine, schwankte zwischen 8,6–10,5 ccm. Man solle, meint Verf., die Forderung an Gelatine stellen, daß eine 2 %ige Lösung beim Erkalten gelatiniert. Es ist dabei nicht zu vergessen, daß durch längeres Kochen die Gallert-

1. Festschr. zum 60. Geburtst. v. R. Koch, 1903, 445.
Ztg. 1904, Rep. 234.

3. Pharm. Weekbl. 1904, No. 37.

2. Chem.-

Marke	Gewicht eines Blattes	Wassergehalt	Aschengehalt
C No. 1	56,07 g	10 %	1 %
C supra extra	31,6 "	13 "	1 "
C extra	32,2 "	8 "	1 "
Colle gelatine	52,5 "	14 "	1 "
B No. 1	1,95 "	14 "	0,9 %
B No. 2	1,90 "	17 "	2,4 "
Cristal perle	28,75 "	13 "	0,8 "
K. M. S. fine	5,67 "	16 "	0,9 "
R. & C. Mousseline (bronce) .	4,95 "	15 "	1,5 "
R. & C. Mousseline (argent) .	3,7 "	16 "	1,5 "
R. R. M.	27,5 "	15 "	0,9 "
R. & Co. extra	1,85 "	17 "	1 %
R. & Co. No. 1	2,1 "	17 "	1 "
R. & Co. No. 2	3,9 "	15 "	1 "

bildung verhindert wird, ebenso durch Zusatz von verdünnten Säuren, Kochsalz, Salpeter und Salmiak. Die Sterilisation der Gelatinelösung geschieht nach Stich¹ am besten, indem man dieselbe 3—4 Stunden in einem Kohlensäurestrom bei 36—38° hält und dann 0,5 % Phenol zusetzt. Die Fläschchen werden mit einem Wattepfropfen geschlossen und jedesmal mit einem Tag Zwischenraum im Dampf eine halbe Stunde sterilisiert. Dabei verflüchtigt sich der größte Teil des Phenols. Als Reaktionen für die Identität und Reinheit wird angegeben: In einer 2 %igen warmen, über Knochenkohle filtrierten Gelatinelösung bewirken Sublimat, Tannin und Platinchlorid einen Niederschlag; einige Tropfen Silbernitratlösung verursachen einen Niederschlag, der sich beim Umschütteln wieder löst. Keine Fällung bewirken Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, basisches oder neutrales Bleiacetat, Baryumnitrat, Ferri-chlorid, Kaliumbichromat, Ferrocyankalium, Kupfersulfat und Alaun. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Gelatine zer-setzt, es entsteht Ammoniak, Glykokoll, Leucin, Asparaginsäure und Glutaminsäure.

Über die Löslichkeit von Gelatine im Weingeist. Nach Untersuchungen von G. Heinzelmann² ist die Fassung des Arzneibuches »In Weingeist und Äther ist weißer Leim unlöslich« nicht ganz richtig, denn von 90- und 86 %igem Weingeist werden geringe Mengen (0,1—0,25 g pro Liter) Gelatine gelöst. Nur in höherprozentigem Weingeist ist sie unlöslich. Danach ist auch das Gelatinieren der Fässer für Spiritus, um ihn vor Aufnahme von Extraktstoffen aus dem Holze zu schützen, nicht zu befürworten, da der in den Spiritusbrennereien abgefertigte Branntwein in den meisten Fällen eine Stärke unter 90 Vol. % besitzt. Jedenfalls empfiehlt es sich, solchen Spiritus in Holzfässern nicht lange zu lagern, sondern bald in Metall- oder Glasgefäße abzufüllen.

1. Pharm. Centralh. 1903, 30 u. 78.
1904, 27, 95; d. Pharm. Ztg. 1904, 377.

2. Ztschr. f. Spiritusindustrie

Über Gelatine und Gelatineserum; von M. v. Waldheim.¹

Über das Vorkommen von Tetanussporen in der käuflichen Gelatine; von E. Tuck.² Verf. hat 15 verschiedene Gelatinearten des Handels untersucht und gefunden, daß in 6 Mustern aus Frankreich einmal, in 4 deutschen Gelatinen einmal und in 5 englischen viermal Tetanussporen enthalten waren. Zur Abtötung der Sporen genügt das Kochen der Lösung allein nicht, da von 15 daraufhin untersuchten Gelatinen 3 noch virulente Sporen enthielten, nachdem sie an 3 aufeinanderfolgenden Tagen je 30 Minuten gekocht worden waren; 8 weitere waren nach dem zweiten, 5 schon nach dem ersten steril. In allen Proben wurden aber die Sporen völlig abgetötet, wenn man die Gelatine 10 Minuten lang bei 120° im Autoklav erhitzte.

Sterilisierung von Gelatineserum; von Gley und Richaud.³ Es ist bekannt, daß das Gelatineserum nach längerem Erhitzen im Autoklaven die Fähigkeit, nach dem Erkalten wieder fest zu werden, einbüßt. Rousseau⁴ glaubte, daß dies auf den immer vorhandenen Kalkgehalt der Gelatine zurückzuführen sei, und empfahl, dieselbe möglichst von den Kalksalzen zu befreien, was durch Dialyse geschehen kann. Die Verfasser haben sich durch Versuche überzeugt, daß diese Anschauung nicht zutreffend ist. Die Gelatine wird lediglich durch längere Einwirkung von Wärme verändert, die Gegenwart von Kalksalzen ist hierbei ohne besonderen Einfluß. Erhitzt man das Gelatineserum nur kurze Zeit auf 120° C., so wird es nicht verändert, es erscheint klar, nur enthält es zahlreiche feste Partikelchen in Suspension, deren Natur noch nicht feststeht. Dieselben lassen sich durch Filtration von dem klaren Serum trennen. Auf Grund ihrer Erfahrungen empfehlen die Verfasser nun folgendes Verfahren: 50,0 g weiße Gelatine bester Qualität und 8,0 g reines Chlornatrium verflüssigt man mit 1 Liter Wasser auf dem Wasserbade, bringt die Lösung in einen sterilen Kolben, verschließt denselben mit einem Wattebausch und erhitzt nun im Autoklaven $\frac{1}{4}$ Stunde lang bei 120° C. Der Brenner wird dann ausgelöscht; nachdem der Zeiger des Manometers auf seinen ursprünglichen Stand zurückgekehrt ist, nimmt man den Kolben heraus, filtriert das Serum in Kölbchen von 500,0, 250,0 und 50,0 g Inhalt und erhitzt diese nun abermals 10 Minuten lang bei 120° C. im Autoklaven. Nach dem Herausnehmen aus dem Autoklaven werden die Kölbchen in üblicher Weise mit Gummikappen verschlossen. Das so bereitete Gelatineserum soll unbegrenzt haltbar sein.

Für eine neue Methode für die Analyse von Tannin und Gerbstoffen usw. nach J. Gordon Parker und E. E. Munko Payne⁵ stellt man sich eine von Verff. Collin genannte Lösung

1. Ztschr. d. allg. Österr. Apoth.-Ver. 1904, 625 u. 647. 2. Journ. of Pathol. 10, 1903; durch Münch. med. Wchschr. 1904, 275. 3. Journ. Pharm. et Chim. 1904, 185. 4. Bull. des scienc. pharmacol. 1903, 310. 5. Journ. of Soc. of Chem. Ind. Vol. XXIII, 1904, 648.

von Gelatine folgendermaßen her: Man läßt 60 g gute käufliche Gelatine in etwa 500 ccm destilliertem Wasser erweichen, erwärmt bis zur Lösung, fügt 120 ccm N-Natronlauge hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade 20 Minuten bei 90° C. Durch Filtration durch Leinwand werden die Calcium- und anderen Salze entfernt. Nach dem Erkalten wird eine 500 ccm-Flasche genau bis zur Marke gefüllt, und 100 ccm des Rückstandes werden mit $\frac{1}{2}$ -N-Salzsäure titriert, wodurch sich die Menge N-Essigsäure ergibt, welche zur genauen Neutralisation der 500 ccm nötig ist. Diese Menge Essigsäure wird zugesetzt und das Collin ist gegen Phenolphthalein neutral; 1 ccm reines Chloroform ist zur Konservierung beizufügen und das Ganze genau auf einen Liter zu verdünnen, wodurch man eine annähernde 5%ige neutrale Collinlösung erhält. Dieses Material plus der verdünnten organischen Säure ist ein viel empfindlicheres Fällungsmittel für Gerbsäure, als alle bisher gefundenen. Mittels angesäuertem Collin läßt sich ein Teil in 10000 Teilen erkennen.

Über die Spaltung der Gelatine; von P. A. Levene¹. Verf. hatte beobachtet, daß aus verdauter Gelatine (Trypsin) Gelatosen entstehen, die einen höheren prozentischen Gehalt an Glykokoll enthalten als die Gelatine selbst, daß dagegen die entstehenden Peptone nur soviel Glykokoll enthielten, wie die ursprüngliche Albumose. Es liessen sich in der Verdauungsflüssigkeit Leucin und Glycocoll nachweisen. Bei der Fällung der Verdauungsprodukte der Gelatine mit Phosphorwolframsäure erhält man ein Produkt, das durch heißes Wasser in zwei Fraktionen trennbar ist. Die unlösliche Fraktion löste sich nach Zerlegung mit Baryt zum Teil in Alkohol. Dieser Teil gab ein Kupfersalz von der Zusammensetzung der α -Pyrrolidincarbonsäure.

Die Oxydation des Leims mit Permanganat; von G. Zickgraf². Durch Oxydation von Eiweiß erhält man nach Lossen Guanidin. Verf., welcher bei der Oxydation von Leim mit Calciumpermanganat ebenfalls Guanidin erhielt, glaubt aus dem Umstande, daß mit der vollständigen Zerstörung des Arginins die Biuretprobe verschwindet, schließen zu dürfen, daß letztere mit dem Bestande des Arginins im Eiweißmolekül zusammenhängt.

Darstellung neutraler löslicher Silberverbindungen der Gelatosen. D. R.-P. 141967, 146792, 146793; von Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.³ Zur Gewinnung von neutralen, wasserlöslichen, hochprozentigen Silberverbindungen, die das Silber maskiert gebunden enthalten, versetzt man die wässrige Lösung der Gelatosen mit einer Lösung eines Silbersalzes, neutralisiert und dampft ein, oder fällt die Silberverbindung durch Alkohol oder Aceton. Als Gelatosen sind aufzuführen die Spaltungsprodukte des Glutins und Aldehydglutins,

1. Ztschr. f. physiol. Chem. Bd. 41, 8 u. 99.

2. Ebenda 259.

3. Pharm. Centralh. 1904, 534.

die unter dem Namen Glutosen, Leimpepton, Leimalbumose, Semiglutin bekannt sind.

Fermente oder Fermentgemische?; von M. Gonnermann.¹

Die Entwicklung der Lehre von den Fermenten; von H. Vierling.²

Die Elemente der chemischen Kinetik mit besonderer Berücksichtigung der Katalyse und Fermentwirkung; von H. Vierling.³

Zur Kenntnis der Fermentwirkungen und Katalysatoren; von L. Liebermann.⁴

Über eine neue Fermentreaktion; von Winckel.⁵ Verf. wies nach, daß Fermente violette Farbreaktionen mit Vanillin-Salzsäure geben. Myrosin, Labferment, Diastase, Trypsin, Invertin und Ptyalin reagierten außerordentlich scharf.

Über Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Enzyme; von A. J. J. Vandevelde.⁶ Verf. untersuchte die Wirkung zahlreicher Fermente bei Gegenwart von 0—1% Wasserstoffsuperoxyd. Er kam zu dem Resultate, daß die Wirkung eiweißspaltender Fermente, wie Pepsin und Trypsin bei Gegenwart von H_2O_2 beschleunigt wird. Dasselbe Verhalten zeigte das Labferment. Diastatische Fermente (Malzextract, Malzamylase, Speichelpityalin, Pankreasdiastase) hingegen wurden in ihrer Wirkung auf Stärkekleister gehemmt. Der Einfluß des Wasserstoffsuperoxyds ist schon bei sehr kleinen Mengen bemerkbar. Eine Erklärung für diese Vorgänge zu geben, hält Verf. noch für verfrüht.

Die Fermentspaltung der Fette in der Pharmazie; von P. Lami.⁷ Die italienische Pharmakopöe schreibt für die Herstellung von therapeutischen Seifen Methoden vor, welche im pharmazeutischen Laboratorium schwer ausführbar sind, da sie teils zu viel Zeit erfordern, teils auch ungenügende Ausbeuten liefern. Verf. hat durch Versuche gefunden, daß die fermentative Fettspaltung, die in der Seifen- und Stearinfabrikation verschiedentlich bereits angewandt wird, sehr wohl für die pharmazeutischen Laboratorien anzuwenden ist.

Über fermentative Fettspaltung; von E. Hoyer.⁸ Versuche, das fettspaltende Ferment, etwa nach dem Buchnerschen Hefepresssaftverfahren zu isolieren, hatten bisher keinen Erfolg. Bei mechanischer Trennung der gekeimten Samen wies die nicht gekeimte Hälfte eine Fettspaltung von 51%, die gekeimte eine solche von 40%, stark gekeimte Samen eine solche von 3 resp. 1% auf. Das Ferment wird also bei der Keimung aufgebraucht. Ferner wurden eingehende Untersuchungen über die Wirkung des Säurezusatzes bei der Spaltung angestellt.

1. Apoth.-Ztg. 1904, 608, 617, 632, 644, 676. 2. Pharm. Ztg. 1904, 218.
3. Ebenda 248. 4. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 1519. 5. Vortrag, gehalten auf der Naturforscher-Vers. zu Breslau 1904; Apoth.-Ztg. 1904, 764.
6. Hofmeisters Beiträge zur Physiolog. Bd. V. 558. 7. Bollet. chimic. Farmaceut. Fascic. 11, 385. 8. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 1436.

Über Pflanzensamen mit fettsplattenden Fermenten; von S. Fokin.¹ Verf. untersuchte in der Absicht, für die zur Fettsplattung anwendbaren Ricinussamen einen passenden Ersatz zu finden, gegen 30 Arten von Ölsamen auf ihre fettsplattende Wirkung. Nur die Samen von *Chelidonium majus* kommen als solche in Betracht, da dieselben ziemlich ergiebig Fett zu splatten vermögen. Verf. verwendete die Samen in frischem Zustande und ungeschält.

Die Fermentwirkung der Ricinussamen in der Technik; von H. Vierling.²

Über das Vorkommen von Amide splattenden Enzymen bei Pilzen; von K. Shibata.³ Durch die Einwirkung von Mycelmassen von *Aspergillus niger* auf diverse Amide wurde Ammoniak freigemacht aus Harnstoff, in geringem Maße aus Biuret, ferner aus Acetamid, Oxamid, Asparagin (sehr wenig) und in kleinen Mengen aus Alanin und Tyrosin. Nicht angegriffen wurden Urethan, Guanidin, Allantoin, Harnsäure und Benzamid. Verf. schlägt vor, die Ammoniak abspaltenden Enzyme *Amidasen* zu benennen.

Beiträge zur Kenntnis der aus der Zelle höher organisierter Tiere isolierten gärungserregenden Enzyme; von J. Stoklasa und F. Czerny.⁴ Verff. bringen neues Material über die Gewinnung eines Enzyms aus den Organen höherer Tiere unter absolutem Ausschluss von lebenden Keimen. Die Enzyme wirken sofort und verlieren nach wenigen Stunden ihre Kraft, wo die Bakterienwirkung event. erst beginnt. Versuche, wieweit durch vorhandene Bakterien Irrtümer bedingt sein könnten, ergaben bei verschiedenen Reinkulturen sehr geringe Mengen (in 36 Stunden bis 0,024 g) CO₂. Das trockene Enzym verträgt 100°. Außer Alkohol und CO₂ bildet sich konstant Milchsäure.

Über die Einwirkung der Oxydationsenzyme auf Kohlehydrate berichtete N. Sieber.⁵ Die verwendeten Oxydationsenzyme bzw. Oxydasen wurden aus Kalbs-, Schafs-, Hunde- und Pferdeblutplasmafibrin dargestellt. Es wurden wasserlösliche, in Neutralsalzen lösliche und in Wasser und Alkohol lösliche Oxydationsenzyme erhalten. Zucker wurde durch wasserlösliches Oxydationsenzym ziemlich rasch zersetzt; auch die beiden anderen Enzyme verhielten sich aktiv gegenüber Traubenzucker. Auf Rohrzucker wirken die drei Enzyme weniger energisch und nicht in gleichem Maße ein. Gegen Polysaccharide, speziell gegen Stärke erwies sich das wasserlösliche oxydierende Enzym am wirksamsten.

Zur chemischen Natur der Oxydasen lieferten R. Chodat und A. Bach⁶ in Fortsetzung ihrer Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle einige Beiträge. Sie hatten schon früher festgestellt, daß die Fähigkeit

1. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1903, 831 u. 1197. 2. Pharm. Ztg. 1904, 199. 3. Hofmeisters Beitr. zur Physiol. Bd. V, 385. 4. Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 1058. 5. Ztschr. physiol. Chem. 1903, 39, 484. 6. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 36.

von Pflanzensäften, Jod aus Jodkalium freizumachen, auf die in ihnen anwesende Oxydase zurückzuführen sei. Nach anderer Ansicht sollte dagegen die Jodentbindung durch vorhandene salpetrige Säure bezw. Nitrite bewirkt werden. Die Verfasser führen demgegenüber aus, daß das Verhalten der salpetrigen Säure demjenigen der Oxydasen in qualitativer und quantitativer Hinsicht wohl auffallend ähnlich ist, daß aber in den reinsten, von ihnen dargestellten Oxydasepräparaten nicht eine Spur von salpetriger Säure nachzuweisen war. Trotz der Ähnlichkeit der Wirkungsweise ist das aktive Prinzip der Oxydase mit der salpetrigen Säure nicht identisch. Bezüglich der näheren chemischen Natur der Oxydationsfermente läßt sich noch gar nichts Genaueres sagen; jedenfalls ist die Eiweißnatur noch höchst fraglich.

Über die Hefeoxydase; von W. Jssajew¹. Unter sorgfältiger Ausschaltung jeder Bakterienwirkung stellte Verf. fest, daß die Hefe ein Oxydationsenzym enthält, das aus derselben ausgezogen und im Auszug gefällt werden kann. Dieses Enzym oxydiert die in der Hefe enthaltenen, leicht oxydierbaren Stoffe, sowie auch künstlich zugesetzte Verbindungen. Im allgemeinen scheint der Gehalt an Oxydase gering zu sein. Oberhefe scheint mehr Oxydase zu besitzen, als Unterhefe.

Über die Hefekatalase; von W. Jssajew². Die Hefe enthält ein besonderes Enzym, Katalase, welches mit Wasser oder Glycerin extrahierbar ist und durch Alkohol gefällt wird. Dieses Enzym zersetzt Wasserstoffsuperoxyd katalytisch. Verschiedene Substanzen, z. B. Salze, Basen, Säuren üben je nach ihrer Natur einen verschiedenen Einfluß auf die Reaktion aus.

Die Hefe-Katalase; von Neumann-Wender³. Sowohl oberwie auch untergärrige Hefen enthalten ein Wasserstoffsuperoxyd kräftig zersetzendes Enzym, welches als Hefe-Katalase bezeichnet werden kann. Die Hefe-Katalase ist nur innerhalb der Zelle wirksam und läßt sich aus der unverletzten Zelle nicht ausziehen. Die katalytische Wirkung des Enzyms wird durch Abtöten der Hefezelle nicht aufgehoben. Die Hefe-Katalase kann im trockenen Zustande bis auf 100° erhitzt werden, ohne unwirksam zu werden. Im feuchten Zustande erhitzt, verliert das Enzym bei 68—72° seine Wirksamkeit. Proteolytische Enzyme wirken auf die Hefe-Katalase nicht ein. Die allgemeinen Enzymgifte vernichten zumeist auch die Wirkung der Hefe-Katalase.

Über Erepsin und Arginase; von A. Kossel und H. D. Dakin⁴.

Oxydation des Guajakols durch Lakkase. Die enzymatische Lakkase, welche nach G. Bertrand⁵ in Pilzsäften allein auf Guajakol einwirkt mit Ausschluß der gleichfalls vorhandenen Tyrosinase, vermag durch Sauerstoffübertragung aus dem Guajakol ein Tetra-

1. Ztschr. f. physiol. Chem. Bd. 42, 132.

2. Ebenda 102.

3. Chem.-Ztg. 1904, 300.

4. Ebenda Rep. 172.

5. Ebenda 65.

guajakochinon nach der Gleichung: $4C_8H_4OHOCH_3 + O_2 = (C_8H_3O \cdot OCH_3)_4 + 2H_2O$ zu bilden. Es treten 4 Mol. Guajakol in Reaktion, von denen jedes 2 Atome Wasserstoff verliert.

Untersuchungen über Laktase; von A. Brachin¹.

Laktase ist ein von Stoklasa² dargestelltes Enzym, das die Milchsäurebildung in der Pflanzenzelle bei der anaëroben Atmung verursacht. Aus den Hexosen wird dabei Milchsäure gebildet, die durch das Enzym »*Alkoholase*« in Alkohol und Kohlensäure gespalten wird. Durch Bildung großer Mengen von Milchsäure bei der anaëroben Atmung zeichnen sich die Gurken aus. Bei vollem Luftzutritt zeigt sich bei der Enzymgärung, sobald sie länger als 24 Stunden dauert, eine Wasserstoffentwicklung. Der Alkohol wird zu Essigsäure oxydiert und nebenbei bildet sich Ameisensäure, die in Kohlensäure und Wasserstoff zerfällt, von denen letzterer wieder zum großen Teile durch Oxydation in Wasser übergeht. Nach Verf. ist es wahrscheinlich, daß diesem Wasserstoffe in der chlorophyllhaltigen Zelle eine bedeutsame Funktion bei der Assimilation des Kohlendioxyds zukommt, da die Möglichkeit der Bildung von Formaldehyd durch Reduktion von Kohlensäure nach dem Vorgange $CO_2 + 4H = CH_2O + H_2O$ wahrscheinlicher ist, als nach der bekannten Erlenmeyer'schen Gleichung unter Auftreten von Ameisensäure als Zwischenprodukt: $CO_2 + H_2O + HCOOH + O$ und $HCOOH = HCOH + O$.

Die Oxydasen der Monardapflanze. Mit den Oxydasen im ätherischen Öl von *Monarda fistulosa* beschäftigte sich Rabak.³ Verf. isolierte eine Oxydase nach den Methoden von Loew aus den frischen Blättern der Monardapflanze. Die Blätter wurden mit Wasser zu einem Brei zerrieben und das Ferment mit Alkohol aus dem Filtrat gefällt. Mit Guajaktinktur gab diese, abermals in Wasser gelöste Fällung, sofort die bekannte tiefblaue Färbung. Versuche ergaben, daß Hydrothymochinon durch die isolierte Oxydase zu Thymochinon, das sich sofort nach der Bildung mit dem ersteren zu Thymochinhydrat vereinigt, oxydiert wurde. Dieses Oxydationsprodukt bildet in der lebenden Pflanze einen Farbstoff. Die Bedeutung der Arbeit beruht darin, daß hier zum ersten Mal die Wechselbeziehungen zwischen ätherischem Öl, Farbstoff und Ferment in der Pflanze klar zu stellen versucht wird. Swingle hat die »tötliche Temperatur« des isolierten Monarda-Fermentes studiert. Anknüpfend an die Eigenschaften, die Loew bei dem von ihm »*Katalase*« benannten Ferment beobachtet hatte, stellte Swingle fest, daß 75 bis 76° C. reaktionshemmend wirkten. Aus Wasserstoffperoxyd wurde nur langsam Sauerstoff abgespalten. Guajaktinktur gab noch eine schwache Blaufärbung. Bei 80 bis 81° blieb jede Reaktion aus. Das Ferment war »getötet.«

Über die Enzyme von Monilia candida und einer Milchsäurehefe; von E. Buchner und J. Meisenheimer⁴. Der Presssaft

1. Journ. de Pharm. et de Chim. 1904, 800. 2. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 889. 3. Pharmaceut. Review 1904, 190; d. Pharm. Centralh. 1904, 597. 4. Ztschr. f. physiol. Chem. 40, 167.

aus *Monilia* invertiert zwar, erzeugt aber keine alkoholische Gärung, ähnlich das mit Aceton hergestellte Dauerpräparat. Die Invertase ist nicht dialysierbar, verträgt eintägiges Erwärmen auf 33°, wird dagegen durch Verdünnen geschädigt. Ein Presssaft aus einer Mazunhefe vergärt Milchsucker schwach, ebenso das Acetonpräparat, Rohrzucker so gut wie garnicht. Die *Monilia*invertase ist ein Endoenzym, d. h. nur innerhalb der Zelle wirksam.

Die Arbeit der Zymase und der Endotryptase in den abgetöteten Hefezellen unter verschiedenen Verhältnissen; von F. Gromow und O. Grigoriew¹.

Über Pepsin und Pepsinverdauung; von K. Glaessner².

Über die Wirksamkeit des Pepsins; von Disdier³. Pepsin wird durch längere Digestion mit physiologischer Salzsäurelösung proportional der Zeitdauer geschwächt. Es empfiehlt sich daher bei Verdauungsversuchen, das Pepsin erst zuzufügen, wenn die Mischung die gewünschte Temperatur erreicht hat. Der geeignetste Salzsäuregehalt für die angegebene Temperatur ist 1,5‰ für verschiedene Pepsine. Für andere Mineralsäuren liegt das Optimum ungefähr bei dem äquivalenten Gehalt, organische Säuren zeigen Abweichungen hiervon.

Über den Einfluß einiger anorganischer Salze der Alkalimetalle und Erden auf die quantitative Pepsinwirkung; von Friedrich Krüger⁴. Die Chloride der Alkalimetalle und Erden behindern die Pepsinwirkung; die Behinderung ist um so größer, je höher der Prozentgehalt der Salze im Verdauungsgemisch ist. Die äquivalenten Mengen verschiedener Chloride hemmen in gleichem Grade die Pepsinwirkung.

Über den Einfluß von Tee, Kaffee und einigen alkoholischen Getränken auf die quantitative Pepsinwirkung; von N. J. Pawlowsky⁵. Nach den Untersuchungen von Verf. wirkt Alkohol in geringen Dosen, schon bei Anwesenheit von 0,5% im Verdauungsgemisch, hemmend auf die Pepsinverdauung. Bier behindert die letztere sehr, wobei diese Behinderung nicht dem Alkoholgehalt des Bieres zukommt, da eine entsprechende Alkoholmenge einen geringeren hemmenden Einfluß ausübt. Es geht also daraus hervor, daß im Bier außer dem Alkohol noch andere Substanzen vorhanden sind, die die Pepsinverdauung behindern. Das vom Bier Gesagte bezieht sich auch auf die Weine. Tee und Kaffee hemmen die Pepsinverdauung ebenfalls. Dieser Einfluß wird aber nicht durch den Koffeingehalt der Getränke bewirkt, denn das Koffein besaß in Dosen, die bei den Versuchen geprüft wurden, keine Einwirkung auf die Peptonisation der Eiweißkörper.

Über die Prüfung von Pepsin; von E. W. Lucas⁶. Die englische Pharmakopöe schreibt vor, daß Pepsin das 2500fache seines

1. Ztschr. f. physiol. Chem. Bd. 42, 299. 2. Biochem.-Centralbl. 1904, No. 6. 3. Journ. de Pharm. et de Chim. 1904, 594. 4. Russ. med. Rundsch. 1904, 483. 5. Ebenda 482. 6. Pharm. Journ. 1904, II, 376.

Gewichtetes frisch koaguliertes Eiweißes bei 40,5° C. innerhalb 6 Stunden lösen soll. Bei der Prüfung einer Reihe von Proben, welche dieser Vorschrift »unter Garantie« entsprechen sollten, erwiesen sich etliche als nicht probefähig. Verf. glaubt, daß man je nach der Ausführung der Probe zu sehr verschiedenen Ergebnissen gelangen kann, und schlägt daher vor, die Prüfung einheitlich nach folgender Vorschrift durchzuführen: In ein Stöpselglas von 250 ccm Inhalt bringt man 20 ccm der 0,005 g Pepsin enthaltenden Pepsinlösung. Ferner reibt man in einer Reibschale 12,5 g frisch koaguliertes Eiweiß mit 50 ccm angesäuerten Wassers fein an, bringt es zu der Pepsinlösung und spült die Reibschale mit weiteren 50 ccm angesäuerten Wassers nach. Man stellt dann das Stöpselglas derartig in ein Wasserbad, daß das Wasser des letzteren über die Flüssigkeit in der Flasche steht, erwärmt das Wasserbad auf 40,5° C. und erhält es 6 Stunden lang bei dieser Temperatur. Alle 5 Minuten soll die Flasche kräftig geschüttelt werden. Zur Herstellung der Pepsinlösung reibt man 0,25 g Pepsin und 1,0 g Chlornatrium in einer Reibschale mit angesäuertem Wasser sorgfältig an, bringt die Mischung in einen Meßkolben zu 1000 ccm, wäscht die Reibschale mit angesäuertem Wasser nach und füllt auf 1000 ccm auf. Man läßt dann 24 Stunden lang — unter öfterem Umschütteln — stehen und schüttelt auch vor der Entnahme der zur Prüfung zu verwendenden 20 ccm kräftig um. 20 ccm enthalten 0,005 g Pepsin.

Pankreon wird nach einem patentierten Verfahren durch geeignete Gerbsäurebehandlung frischer Drüsenmasse gewonnen. Auf die Weise wird ein Pankreatin erhalten, das frei von septischen Produkten ist und sämtliche pankreatischen Enzyme, also das tryptische, diastatische und steaptolytische sowie das Milchgerinnung erzeugende Ferment enthält. Da eine vier- bis fünfstündige Einwirkung sowohl von künstlichem Magensaft, als auch von der Verdauung im Magen nur eine geringe Schwächung seiner pankreatischen Wirksamkeit bedingt, so kann die Wirkung des Pankreons sofort beim Eintritt der neutralen bzw. schwach alkalischen Reaktion im Darne zur Geltung kommen. Als Heilmittel wird es nach den bisherigen Erfahrungen im allgemeinen bei sämtlichen Formen der Dyspepsie und ihren Folgezuständen verordnet. Bei Verstopfung, Druckbeschwerden im Magen, mangelhafter Eßlust wurde ebenfalls auffallend rasche Besserung mit *Pankreon* erzielt¹.

Über die Gegenwart einer Kinase in einigen Basidiomyceten; von C. Delezenne und H. Mouton². In Übereinstimmung mit den Angaben anderer Autoren konstatierten Verff., daß die Auszüge und Säfte einer Reihe von Basidiomyceten auf Fibrin und koaguliertes Eiereiweiß nicht einwirken. Setzt man aber diese Auszüge dem Pankreassaft zu, welcher Eiweiß gegenüber ebenfalls unwirksam ist, so erhält der Pankreassaft dadurch kräftig proteolytische Eigenschaften. Diese Eigenschaft der Pilzauszüge ist der Gegenwart

1. Pharm. Centralh. 1904, 522.

2, Compt. rendus 136, 167—69.

eines löslichen Enzyms in den Pilzen zuzuschreiben, das den kürzlich von Delezenne in einer Reihe von Mikroben und im Schlangengift aufgefundenen Kinasen sehr nahe steht. Von den untersuchten Basidiomyceten enthielten gerade die giftigsten, nämlich die Agaricineen *Amanita muscaria* und *Amanita citrina*, die aktivsten Kinasen. Weniger wirksam war der Auszug von *Hypholoma fasciculare*, und in noch geringerem Maße waren es die Auszüge von *Psalliota campestris* und *Boletus edulis*. Ein anderer, eßbarer Pilz, wahrscheinlich *Hydnum repandum*, erwies sich als völlig inaktiv.

III. Organo-therapeutische und Serum-Präparate.

Chloroform bei der Bereitung von Lymphe tötet in wässriger Lösung nach den Erfahrungen von Green¹ innerhalb 1—6 Stunden die nicht zugehörigen Organismen der Lymphe, während die spezifischen Elemente ihre volle Wirksamkeit für die Impfung behalten. Die Methode ist folgende: Sterile Luft läßt man durch reines Chloroform hindurchgehen, bis sie sich mit Chloroformdampf völlig gesättigt hat. Diese Mischung von Luft und Chloroformdampf leitet man dann durch die Vaccine-Emulsion, die sich rasch mit Chloroform sättigt. Emulsionen, die über 100 000 fremde Bakterien enthielten, werden innerhalb der erwähnten Zeit von ihnen befreit. Nach der Elimination derselben wird das Chloroform in der Emulsion durch Zufuhr eines Stromes frischer, steriler Luft wieder verflüchtigt. Impfungen, mit so präparierter Lymphe ausgeführt, zeigten vorzügliche Resultate.

Verfahren, Sera für den Nachweis bestimmter Eiweißarten herzustellen. Das Verfahren des Hauptpatentes No. 147 782, Sera für den Nachweis bestimmter Blutarten herzustellen, kann auch angewendet werden auf den qualitativen und quantitativen Nachweis anderer Eiweißarten, überhaupt aller der Stoffe, welche sich durch Präzipitinbildung und Präzipitinreaktion kenntlich machen. Injiziert man einem Tiere statt einer Blutart z. B. eine andere Eiweißart, wie Milcheiweiß, Eiereiweiß, Klebereiweiß, Phytoalbumin, Globulin, Vitellin, Fibrin u. s. w., so erhält man analog dem durch Blutinjektion gewonnenen Aktivserum ein Präzipitinaktivserum. Man kann aus diesem durch Eiweißinjektion erhaltenen Präzipitinaktivserum bestimmte Serumbestandteile entfernen und auf diese Weise ein spezifisches Präzipitins serum darstellen, das für den qualitativen und quantitativen Nachweis der betreffenden Eiweißart verwendbar ist. D. R.-P. 153 381, Zus. zum Pat. 147 782. A. Kurtek, Berlin².

Verfahren, Sera für den Nachweis bestimmter Blutarten her-

1. Brit. Med. Journ. 1903, 28. Mai; d. Pharm. Centralh. 1904, 581.

2. Apoth.-Ztg. 1904, 591.

zustellen. Aus einem in bekannter Weise gewonnenen Aktivserum oder Aktivserumgemische werden durch eine oder mehrere andere Blutarten die diesen entsprechenden Serumanteile herausgefällt, so daß ein Serum übrig bleibt, welches in den zum Ausfällen benutzten Blutarten keine Reaktion auslöst. Man kann das Verfahren in der Weise ausführen, daß aus einem durch Einführung einer Blutart A in eine andere Blutart gewonnenen, Präzipitine enthaltenden Serum durch eine oder mehrere andere Blutarten B, C, D u. s. w. die der ersten Blutart nicht entsprechenden Serumanteile herausgefällt werden, so daß ein Serum übrig bleibt, welches nur noch in der ursprünglichen Blutart A eine Reaktion auslöst, also zum Nachweise dieser Blutart benutzt werden kann. D. R.-P. 147782. A. Kurtek, Berlin¹.

Dysenterieheilserum. Es gelang Rosenthal² nach längeren Versuchen ein Serum herzustellen, das in 1 ccm 100 antitoxische Einheiten besitzt, und bei einer Dysenterieepidemie in Moskau auch auf seinen Wert hin zu prüfen. Das Ergebnis der mit einem großen Krankenmaterial angestellten Versuche ist folgendes: Das Dysenterieheilserum wirkt wohltuend auf alle Krankheitserscheinungen. Unter seinem Einflusse beruhigen sich der schwere und öftere Stuhlzwang und die Leibschmerzen bereits am Ende der ersten 24 Stunden, der Stuhlgang wird seltener, Blut aus den Fäces verschwindet, die Krankheitsdauer wird verringert, Übergang in die chronische Form ist sehr selten, und die Zahl der Todesfälle sinkt um mehr als die Hälfte. Wendet man dagegen das Heilserum im Laufe der ersten 3 Tage nach Beginn der Erkrankung an, so tritt die Genesung rasch nach 1–2 Tagen ein.

Zur Serumbehandlung des Heufiebers; von A. Lübbert und C. Prasnitz³.

Serum gegen Lungenentzündung. Paessler⁴ berichtete über ein nach Vorschrift von P. Römer dargestelltes *Pneumokokkenserum*, mit dem bei der Behandlung schwerer Fälle der croupösen Pneumonie gute Erfolge erzielt worden sind. Dieses »Römer-Serum« ist ein Gemisch verschiedener Sera von Pferden, Rindern und Schafen, die gegen möglichst zahlreiche menschenpathogene Pneumokokkenstämme immunisiert sind. Es wurden pro dosi 10 bis 30 ccm injiziert, in einzelnen Fällen mehrmals. Fabrikant: E. Merck in Darmstadt.

Über Milzbrandserum und seine praktische Anwendung; von Sobernheim⁵. Verf. hält die Schafe für die geeignetsten Tiere zur Serumherzeugung. Zur Immunisierung empfiehlt Verf., analog den Kolleschen Rinderpestimpfungen zu verfahren, und zwar eine Kombination von Serum und Kultur. In gleicher Zeit wird eine gewisse Menge Serum und an einer anderen Stelle eine Milzbrandkultur eingespritzt, die nicht hochgradig virulent ist, sondern aus

1. Apoth.-Ztg. 1904, 15.

2. D. med. Wochenschr. 1904, 691.

3. Berl. klin. Wochenschr. 1904, No. 11 u. 12.

4. D. med. Wochenschr. 1904, No. 51.

5. D. med. Ztg. 1904, No. 23.

einem Stamm besteht, dessen Virulenz durch Züchtung soweit herabgesetzt ist, daß es für Kaninchen nur noch geringe krankmachende Wirkung besitzt. Die Erfolge sollen befriedigend sein.

Über die *Behandlung der Pest* mit einem von Vital Brazil im Serum-Institut von San Paulo dargestellten Serum berichtete V. Godinho¹.

Über Gurmin; von Jelkmann². Das Seruminstitut der Farbwerke zu Höchst a. M. bringt seit einiger Zeit unter dem Namen Gurmin ein Serum zur Bekämpfung der durch Streptokokken verursachten Drüsenkrankheit der Pferde in den Handel. Verf. hat das neue Serum versucht und folgende Ergebnisse erzielt: 1. Das Gurmin übt eine spezifische (bakterizide Wirkung) auf die Streptokokken der Drüse aus. 2. In all den Fällen von Drüse, bei denen es sich um eine reine Streptokokkeninfektion handelt, und noch keine umfangreiche Vereiterung der Lymphdrüsen des Kehlganges besteht, wird die Behandlung mit Gurmin stets von Erfolg begleitet sein. 3. Es gewährte die Einspritzung von Gurmin den gesunden Pferden eine gewisse Immunität gegen Erkrankung an Drüse. Wie lange dieser Schutz andauert, läßt sich zur Zeit mit Sicherheit noch nicht sagen.

Prüfung von Tetanus- und Rotlaufserum; vom Reichskanzler veranlaßter Entwurf von Prüfungsvorschriften für Tetanus- bzw. Rotlaufserum³.

Herstellung eines Heilserum gegen Tuberkulose. Perlstüchtige Kühe, deren Krankheit durch die Tuberkulinprobe festgestellt worden ist, werden so lange mit Hetol (zimtsaurem Natrium) behandelt, z. B. intravenös injiziert, bis eine erhebliche Gewichtszunahme eingetreten ist und die Tiere auf eine subkutane Tuberkulineinspritzung nicht mehr mit Temperatursteigerung reagieren. Das Serum wird dann den Tieren in der üblichen Weise entnommen. Es soll ein Antitoxin enthalten, welches dem Serum eine besondere therapeutische Wirksamkeit gegen die Tuberkulose des Menschen verleiht, die aber nur bei gleichzeitiger Anwendung der Hetolbehandlung zur Geltung kommt. D. R.-P. No. 147 470 von Kalle & Cie. in Biebrich a. Rh.⁴

Tebecin Marpmann wird nach einer Mitteilung des Darstellers Institut Marpmann⁵ zu Leipzig folgendermaßen gewonnen: Sterilisierte Milch, der bestimmte chemische Stoffe (die nicht näher genannt werden) zugesetzt sind, werden mit einer Reinkultur von Tuberkelbacillen geimpft. Durch die auf Blutwärme zu erhaltende Flüssigkeit wird ein andauernder Strom steriler Luft geleitet, um die Milch in steter Bewegung zu erhalten. Die Tuberkelbacillen entwickeln sich auf diese Weise zu großen reichverzweigten Stäbchen, während die Milch peptonisiert wird. Nach ungefähr vier Wochen können die Tuberkelbacillen durch ein Tonfilter aus der

1. Presse médic. 1904, No. 8; D. Med. Ztg. 1904, 347. 2. d. Centralbl. f. Bakt. u. Parask. 1904, I. Abt., XXXV, 366. 3. Journ. d. Pharmac. von Els.-Lothr. 1903, 261; d. Pharm. Centralh. 1904, 117. 4. Pharm. Ztg. 1904, 9. 5. Südd. Apoth.-Ztg. 1904, 109.

Kultur abgeschieden werden. Aus dem Bacillenmaterial wird nun durch Perkolation mit verdünntem Alkohol ein Extrakt gewonnen. Das erhaltene Extrakt enthält die Toxinkörper der Bacillen. Ein gleiches Extrakt wird aus dem Nährboden gewonnen, indem das Milchfiltrat mit Ammoniumsulfat gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und bei niedriger Wärme in der Luftleere getrocknet wird. Dieses enthält ein Antitoxin. Meerschweinchen wurden mit einer Mischung der beiden Extrakte behandelt und ihnen alsdann nach 6 Wochen frische Miliartuberkulose eingepflegt. Sie zeigten sich immun und überstanden größere Mengen von Impfstoff. Aus den Drüsenorganen und dem Blute der getöteten Tiere wurde ein Extrakt hergestellt. Dasselbe kommt unter dem Namen Tebecin in den Handel. Es wird nicht eingespritzt, sondern tropfenweise genommen.

Behandlung von Schlangenbissen. Über die Wirkung der Schlangengifte, ihrer Gegengifte und eine praktische Methode zur Behandlung der Schlangenbisse veröffentlichte Rogers¹ eine Arbeit. Der Giftwirkung nach töten die Giftschlangen teils durch Lähmung des Atmungszentrums im verlängerten Mark und durch Zwerggellähmung, andererseits durch Veränderung des Blutes (Blutgerinnung oder Verlust der Gerinnbarkeit) und durch Lähmung des Gefäßnervenzentrums. Bei Bissen der Colubriden ist Calmettesches Serum das bestbewährte Mittel. Bei den Viperarten muß man Mittel versuchen, die den Blutdruck erhöhen (Adrenalin, Nikotin). Niemals darf die örtliche Behandlung versäumt werden: Unterbindung des betreffenden Gliedes; Einreibung von Kaliumpermanganatkristallen in die Wunde!

Heilserumbehandlung von Schlangenbissen; von Lamb². Trotz der Schwierigkeiten, genügend große Mengen von Schlangengift zu erhalten, hat sich nachweisen lassen, daß spezifische Heilsera gegen bestimmte Schlangengifte zu gewinnen sind. Diese Sera sind aber noch nicht hochwertig. Gegen Kobrabisse sind deshalb 3—400 ccm Heilserum bei intravenöser Anwendung nötig; bei subkutaner werden noch größere Dosen erforderlich.

Über die Wirkungsweise der Antitoxine im lebenden Organismus; von A. Wassermann und Karl Bruck³.

Über ein neues Verfahren zur Gewinnung von Antikörpern; von F. Löffler⁴. Das Verfahren besteht darin, daß die von Agar-Agarkulturen gewonnenen Bakterienleiber auf Glasplatten gestrichen, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann trocken erhitzt werden, wobei die Bakterien je nach der Art 18—30 % Trockensubstanz liefern. Diese wird in fein zerriebenem Zustande in Kochsalzlösung gleichmäßig verteilt und den Tieren teils intravenös, teils intraperitoneal, teils subkutan eingespritzt. Es gelang mit Leichtigkeit auf diese Weise agglutinierende Sera für Schweinepest-, Typhus-, Coli-, Cholerabakterien, sowie für Tuberkelbazillen zu erzeugen.

1. Lancet 1904, Febr. 2. Ebenda No. 4286; d. D. med. Wochenschr. 1904, 1778. 3. D. med. Wochenschr. 1904, 764. 4. Ebenda 1913.

Gewinnung von zur Erzeugung von Antikörpern verwendbaren Materialien. Mikroorganismen aller Art, Blut, Organe, Organteile von gesunden Tieren und Menschen, krankhaft veränderte Organe und Organteile von Tieren und Menschen, sowie Geschwülste werden bei Temperaturen, welche deren Veränderung oder Zersetzung ausschließen, in dünnen Schichten ausgebreitet und schnell, am besten im Vakuum, getrocknet. Die vollkommen trockenen Materialien werden alsdann trocken erhitzt, bis die in ihnen etwa vorhandenen Lebewesen abgetötet sind. Darauf wird das Material fein zerrieben, in indifferenten Flüssigkeiten, wie Wasser, isotonischer Kochsalzlösung, schwachen Alkalilösungen, gelöst oder aufgeschwemmt und ohne jede Infektionsgefahr Tieren oder Menschen eingespritzt. Es entstehen dann in den Körpern der Tiere oder Menschen Antikörper aller Art, wie Agglutinine, Präzipitine und dergl. D. R.-P. 153382, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.¹.

Abscheiden von Eiweiß aus Toxinen und Antitoxinen. Eiweiß wird aus Toxinen und Antitoxinen bakteriellen und animalischen Ursprunges dadurch entfernt, daß man das Serum u. s. w. mit einem Pankreas- oder Pepsinferment digeriert, danach das Toxin oder Antitoxin durch Ausfällen mit Ammoniumsulfat abscheidet und schließlich durch Dialyse reinigt. Zu der dialysierten Lösung setzt man etwas Phenol, um Keime abzutöten, und entfernt ersteres danach durch Ausschütteln mit Äther. Engl. Pat. No. 18340 von Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M.².

Über die Wirkung fluoreszierender Stoffe auf Diphtherietoxin und Tetanustoxin; von H. v. Tappeiner und A. Jodlbauer³.

Untersuchungen über die innerliche Darreichung eines Tuberkularantitoxins; von F. Figari⁴. Verf. hat zu ermitteln versucht, ob die körperlichen Bestandteile des Blutes von Tieren, die gegen Tuberkulose immunisiert waren, antitoxische Substanzen enthielten, und ob letztere bei innerlicher Darreichung imstande wären, eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegen die Tuberkulosegifte zu erzeugen. Er nahm die Koagula des Blutes immunisierter Tiere (Kalb, Pferd), verdampfte sie im Dampfbade bei einer Temperatur unter 55° und trocknete über Schwefelsäure im Vakuum aus. Der Rückstand wurde pulverisiert. Meerschweinchen erhielten davon täglich 3 g, ein an Tuberkulose erkrankter Mensch täglich 4 g. Wie aus den wenigen Versuchen hervorzugehen scheint, enthalten die körperlichen Bestandteile des Blutes immunisierter Tiere Substanzen, die bei innerlicher Darreichung fähig sind, Tieren eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegen die Tuberkulartoxine zu verleihen.

Zur Gewinnung spezifischer Substanzen aus Typhusbazillen; von L. Brieger und M. Mayer⁵.

Darstellung von Adrenalin. Nach Fürth⁶ gewinnt man kri-

1. Apoth.-Ztg. 1904, 591. 2. Chem.-Ztg. 1904, 1276. 3. Münch. med. Wochenschr. 1904, 737. 4. Berl. klin. Wochenschr. 1904, 56. 5. D. med. Wochenschr. 1904, 980. 6. Nach Am. Drugg. and Pharm. Rec. 1904, 201.

stallisiertes Adrenalin auf folgende Weise: Die Nebennierenkapseln werden mit schwach angesäuertem Wasser in Gegenwart von Zinkstaub extrahiert. Die so gewonnene Lösung dampft man unter vermindertem Druck bei 50°C . in einer Kohlensäureatmosphäre ein, nimmt den Rückstand mit Methylalkohol auf, versetzt die Lösung mit Bleiacetat, filtriert, entfernt aus dem Filtrate den Bleiüberschuß mit verdünnter Schwefelsäure, filtriert abermals und dampft die Lösung auf ein geringes Volumen ein unter denselben Vorsichtsmaßregeln wie oben angegeben. Nun fällt man mit Ammoniak aus, wäscht den Niederschlag der Reihe nach mit Wasser, Alkohol und Äther aus und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure. Durch Auflösen des so gewonnenen Produktes in Salzsäure und nochmaliges Ausfällen mit Ammoniak erhält man farblose Kristalle, welche der Formel $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_3$ entsprechen.

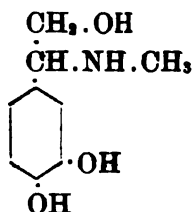
Über die Darstellung und die Formel des Adrenalins; von G. Bertrand¹. Man befreit die frischen Nebennieren des Pferdes vom Fett, zerkleinert sie rasch, gibt 600 g der Masse in ein 2-Litergefäß und mischt unter Schütteln mit 5 g feingepulverter Oxalsäure und soviel 95 %igen Alkohols, daß das Gefäß gefüllt wird. Nach zweitägiger Mazeration wird abgepreßt, die Preßflüssigkeit filtriert und im Vakuum vom Alkohol befreit, wobei sich Lecithin absetzt. Der Rückstand wird dann mit Petroleumäther geschüttelt, zum Absetzen beiseite gestellt, die untere, wässrige Schicht abgezogen, sorgfältig mit Bleizucker ausgefällt und zentrifugiert. Man erhält so eine klare, gelbliche Flüssigkeit, die im Vakuum eingedampft und mit Ammoniak in geringem Überschuß versetzt wird. Dabei fällt das Adrenalin kristallinisch aus. Man wäscht dasselbe mit Wasser, löst es dann in 10 %iger Schwefelsäure, gibt das gleiche Volumen Alkohol hinzu, überläßt kurze Zeit der Ruhe, filtriert und fällt von neuem mit Ammoniak aus. Das so gewonnene Adrenalin wird mit Wasser und Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus 118 kg frischer Orange wurden auf diese Weise 125 g Adrenalin gewonnen. Durch fraktionierte Fällung einer Lösung in Schwefelsäure zerlegte Verf. das Adrenalin in zahlreiche Fraktionen, von denen auch die weitest auseinanderliegenden die Aldrichsche Formel $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ zeigten. Dieselbe wurde hierdurch bestätigt und gleichzeitig nachgewiesen, daß das so erhaltene Adrenalin ein einheitlicher Körper ist.

Zur Kenntnis des Adrenalins II; von H. Pauly². Gegenüber Abel hält Verf. seine frühere³ Formel $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ aufrecht. Es gelang ihm ein kristallisiertes Salz des Adrenalins zu gewinnen, nämlich mit Harnsäure, ferner eine Dibenzoylverbindung. Verf. hält für die wahrscheinlichste Formel heute folgende:

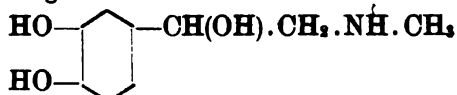
1. Rép. de Pharm. 1904, No. 10; d. Pharm. Ztg. 1904, 939.

2. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 1988.

3. Dies. Bericht 1903, 393.



Die Konstitution des Adrenalins läßt sich nach E. Friedmann¹ durch folgende Formel veranschaulichen:



Als Adrenalin-Ersatz empfiehlt Mac Walter² folgende Zubereitungen: I. 5 g frische Nebennieren von jungen Kälbern werden möglichst weit zerkleinert und 72 Stunden lang in einer Flüssigkeit, die aus 1 g Weingeist, 0,1 g 33 %iger Essigsäure, 1 g Glycerin und 3 g destilliertem Wasser besteht, mazeriert, darauf ausgepreßt und filtriert. Die Lösung, welche pepsinartig riecht, wurde statt einer 0,5 pro Mille haltigen Adrenalinlösung verwendet. II. 10 g frische Nebennieren, 1 g Borsäure, 2 g Glycerin, 6 g destilliertes Wasser, 2 g Weingeist. Die Herstellung ist dieselbe, wie bei I, und die erhaltene Flüssigkeit soll 12 g betragen. Letztere ist besonders bei Nasenleiden angezeigt.

Über das Epinephrin (Epirenin); von E. Abderhalden und P. Bergell³. Unter Vermeidung von Oxydation erhielten Verf. aus Nebennieren ein prachtvoll kristallisierendes, aschefreies Epinephrin-Präparat, das auf die Formel $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_3$ stimmende Werte ergab. Die Lösungen dieses Präparates blieben auch bei langem Stehen an der Luft wasserklar. Nach Versuchen von Jacoby-Heidelberg war das Präparat sehr wirksam. Die Verf. regen nach eigenen, ermutigenden Beobachtungen Versuche zur Stillung von internen Blutungen (Magen etc.) an.

Über die Konstitution des Epinephrins; von H. A. D. Jowett⁴. Verf. hält das von Abel und Crawford isolierte »Epinephrin« für identisch mit dem »Suprarenin« von v. Fürth und dem »Adrenalin« von Takamine. Er schlägt für die wirksame Substanz der Nebennieren den ersten Namen vor. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde Methylamin, Oxalsäure und Ameisensäure gebildet. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd wurde eine geringe Menge einer kristallinischen Substanz erhalten, die mit Eisenchlorid die Protokatechureaktion gab. Wenn die Substanz nach voller Methylierung mit Permanganat oxydiert wurde, so entstand Trimethylamin und Veratrinsäure. Verf. stellt als wahrscheinlich die folgenden Formeln auf: $\text{C}_8\text{H}_3(\text{OH})_3-\text{CH}(\text{OH})-$

1. Chem.-Ztg. 1904, Rép. 28.

2. Pharm. Journ. 1903, 357.

3. Münch. med. Wochenschr. 1904, No. 23.

4. Proc. Chem. Soc. 1904, 20, 18.

$\text{CH}_2\text{—NHCH}_3$ (1.2.4) oder $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2\text{—CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{—NHCH}_3$ (1.2.4). Verf. zieht die erstere Formel vor.

Über das Suprarenin; von Hecht¹.

Lösungen von Nebennierenextrakt werden nach Livon² bei längerem Stehen unwirksam, sodaß eine Steigerung des Blutdruckes kaum noch zu erzielen ist. Die Zersetzung der Lösungen soll durch Zusatz von 0,6 % Salzsäure verhindert werden können.

Drüsenextraktverbindung. Gegenstand des Verfahrens ist eine Substanz, die aus dem blutdrucksteigernden Grundstoff der Suprarenaldrüsen besteht, chemisch gebunden an eine nicht suprarenale Substanz, wodurch die Haltbarkeit einer wässrigen Lösung des genannten blutdrucksteigernden Stoffes bewirkt wird. Die wässrige Lösung des Präparates gibt mit Eisenchlorid Grünfärbung, mit Jod Rotfärbung. Das Präparat besitzt die physiologischen und therapeutischen charakteristischen Eigenschaften des hämostatischen, adstringierenden und blutdrucksteigernden Grundstoffs in haltbarer und konzentrierter Form, und zwar in Form des Chlorides. Amer. Pat. 153177. J. Takamine, New-York³.

Kephalopin nennt Sciallero⁴ einen kalt bereiteten öligen Auszug frischer Nervensubstanz, wodurch die Myeline, Lecithine u. s. w. in Lösung gehen, die fällbaren Eiweißstoffe jedoch nicht. Angewendet werden soll das Kephalopin in erster Linie bei denjenigen Affektionen, bei welchen mit den bis dahin im Gebrauch befindlichen Gehirnpräparaten, den Zerebrinen, Resultate erzielt worden sind.

Ein neues, durch Autolyse der Milz gewonnenes Blutstillungsmittel (Stagnin); von Theodor Landau⁵. Auf Veranlassung des Verf. stellt M. Freund aus der Milz ein blutstillendes Präparat dar, das er unter dem Namen Stagnin in den Handel bringt. Das Präparat wird aus der Milz von Pferden durch Autolyse gewonnen. Die dem frisch geschlachteten Tiere entnommene Milz wird sogleich in toto auf Eis gelegt, wo sie bis zur weiteren Verarbeitung, die spätestens 1—1½ Stunden später erfolgt, verbleibt. Dann wird die Milz unter antiseptischen Kautelen auf sterilem Tuch mit einem durch Alkohol desinfizierten Messer ausgeschabt, so daß die Pulpa von den fibrösen Bestandteilen befreit ist. Die ausgeschabte Pulpa wird mit der doppelten Menge 0,91 %iger Kochsalzlösung verrieben oder durch Schütteln in einem geschlossenen Gefäße gemischt. Die Kochsalzlösung muß vorher durch Soda alkalisch gemacht sein. Zu dem Gemisch wird mehr Chloroform, als in Lösung übergeht, gegeben, um Fäulnis zu verhüten. Das Versuchsgemisch bestand z. B. aus 100 g Pulpa, 200 ccm 0,91 %iger Kochsalzlösung, 1,0 Sodalösung und Chloroform. Die Mischung bleibt 24—48 Stunden bei etwa 30—37° stehen, wird dann koliert und filtriert. Das Filtrat wird auf ein Viertel seines Volumens einge-

1. Münch. med. Wochenschr. 1904, 202. 2. Sem. médic. 1904, No. 5.
3. Chem.-Ztg. 1904, 272. 4. Gazzetta degli ospedali 1904, No. 7; d.
Münch. med. Wochenschr. 1904, 1167. 5. Berl. klin. Wochenschr. 1904, 577.

dampft, die eingedampfte Lösung durch Alkohol gefällt und filtriert. Der getrocknete Rückstand stellt ein gelblich-braunes Pulver dar, das in Wasser zu einer klaren, geruchlosen, hellgelben Flüssigkeit löslich ist. Diese ist das Stagnin. Es wird subkutan angewandt und zeigt eine stark hämostyptische Wirkung. Weitere Versuche werden angestellt.

Paranganglin ist ein aus der Marksubstanz der Nebenniere des Rindes hergestelltes Extrakt. Es ist eine klare, gelbliche Flüssigkeit mit leicht süßlichem Geschmack. Von dem Adrenalin unterscheidet es sich dadurch, daß es nicht nur die in diesem enthaltenen gefäßzusammenziehenden Wirkungen in weit reicherm Maße besitzt, sondern auch noch reichlich diastatische Fermente und Lecithinphosphorsäure enthält. Vom Magensaft wird es nicht zersetzt, sondern tritt sofort in die Magenvenen ein. Verwendung findet es bei Magenverweiterung, Erschlaffung der Därme, vielen Schwachzuständen, auch seelischen. Hautkrankheiten, die ihren Ursprung in einer Selbstvergiftung durch innerliche Magen- und Darmleiden haben, werden durch Paranganglin bald gebessert¹.

Die Abbauprodukte des »Thymushistons«; von E. Abderhalden und P. Rona². Das Ausgangsmaterial wurde nach Kossel aus Thymusdrüsen gewonnen. 1 kg Thymus lieferte 30–35 g Histon. Mit der Fischerschen Estermethode wurde isoliert: Glykokoll (0,5 %), Alanin (3,46 %), Leucin (11,80 %), α -Pyrrolidinkarbonsäure (1,46 %), Phenylalanin (2,20 %), Glutaminsäure (0,53 %). Asparaginsäure ist sehr wahrscheinlich auch vorhanden, ebenso Cystin. Tyrosin wurden 5,20 % gewonnen, ferner nach Kosselschem Verfahren 1,5 % Histidin, 15,5 % Arginin und 6,9 % Lysin. Das »Thymushiston« besitzt somit qualitativ dieselben Bausteine, wie die übrigen Eiweißkörper. Der hohe Gehalt an »Diaminosäuren« stellt die Gruppe der Histone zwischen die Protamine, welche gleichfalls den Monoaminosäurekomplex besitzen, und die gewöhnlichen Eiweißkörper.

1. d. Pharm. Centralh. 1904, 301.

2. Ztschr. f. physiol. Chem. Bd. 41, 277.

IV. Galenische Präparate.

Allgemeines.

Die galenischen Präparate der neuen schweizerischen Pharmakopöe (ed. IV); von C. Bühner¹.

Über ein neues galenisches Präparat; von Laumonier².
Energetene nennt P. Byla Pflanzensäfte, die alle Bestandteile der Pflanze im ursprünglichen Zustande enthalten sollen und die so eingestellt sind, daß 1 g genau 1 g frischer Pflanze entspricht. Auf 1 g kommen 36 Tropfen. Der Gehalt an aktiven Stoffen und die Giftdosis werden genau ermittelt und auf jeder Flasche angegeben.

Zum Nachweis von denaturiertem und minderwertigem Spiritus in galenischen Präparaten empfiehlt F. Eschbaum³ die Legalische Acetonreaktion, da die Steuerbehörde auf das Vorhandensein von Aceton im Denaturierungsmittel besonderen Wert legt. Man verdünnt etwa 2 ccm des zu untersuchenden Präparates in einem Reagensglase mit etwa der zehnfachen Menge Wasser, setzt, ohne auf die entstehende Trübung oder Fällung Rücksicht zu nehmen, mehrere Tropfen einer frisch bereiteten starken Nitroprussidnatriumlösung zu, gibt einige Kubikzentimeter Natronlauge und, nachdem man durchgeschüttelt hat, mehrere Tropfen oder einige Kubikzentimeter Eisessig zu und mischt langsam durch. Bei Gegenwart von Aceton tritt auf Zusatz von Lauge Gelbfärbung und auf weiteren Zusatz von Eisessig Violett- und Rotfärbung ein. In manchen Fällen mag es vorteilhaft sein, abzudestillieren und im Destillat die Reaktion vorzunehmen; es genügt dann, 15–20 ccm in ein Siedekölbchen mit längerem Ansatzrohr zu geben, auf freier Flamme zu erhitzen und ohne Wasserkühlung etwa 0,5–1 ccm abzudestillieren, eine Arbeit, die in einigen Minuten fertig ist. In der Regel aber erkennt man selbst in dunklen Tinkturen u. s. w.

1. Schweiz. Pharm. Wochenschr. 1904, 509.
Therap. Bd. 148, 59; d. Biochem. Centralbl. 1904.
Ges. 1904, 183.

2. Bull. général. de
8. Ber. d. D. pharm.

die Acetonreaktion deutlich genug. Minderwertigen Spiritus kann man folgendermaßen nachweisen: Man verdünnt die Tinktur mit der fünffachen Wassermenge und vergleicht nun mittels des Geruches und des Geschmacks mit einem *ceteris paribus* hergerichteten Testobjekte. Die Probe des Arzneibuches auf den Geruch des Spiritus stellt man zweckmässig in der Weise an, daß man den Spiritus mit der 3—4fachen Menge Wasser verdünnt.

Zum Nachweis von Methylalkohol in galenischen Präparaten empfiehlt O. Chorezki¹ folgendes Verfahren: Von Tinkturen, Fluidextrakten und anderen alkoholischen Präparaten destilliert man 3—4 ccm des Alkohols ab und setzt, wenn das Destillat sehr verdünnt ist, etwas 95 %igen Alkohol hinzu. Das Destillat gießt man auf eine flache Abdampfschale, zündet an und deckt mit einem Glasrichter so zu, daß zwischen dem Rande der Schale und dem Trichter 1—2 cm Abstand bleibt. Bei Gegenwart von Methylalkohol entweichen dann aus dem Trichterrohr Formaldehyddämpfe. Ein Gehalt von 5 % Methylalkohol in Gemischen kann so eventuell noch erkannt werden.

Zur Bestimmung des Alkoholgehaltes von Tinkturen, Fluidextrakten u. s. w. empfiehlt F. Harvey², 55 ccm der betreffenden Tinktur in einen Erlenmeyerkolben von 500 ccm abzufüllen und mit Wasser auf etwa 120 ccm zu ergänzen. Darauf gibt man, um das Schäumen und Spritzen zu verhüten, 2 oder 3 Tropfen Paraffin. liquid. und einige Tonstücke dazu und destilliert langsam 97 ccm über. Nach dem Erkalten werden dieselben zu 100 ccm aufgefüllt. Ist das Destillat klar, so kann man nun direkt das spezifische Gewicht bestimmen. Ist es aber trübe oder schwimmen Öl- oder Harztröpfchen u. s. w. darauf, so muß mit Hilfe von etwas gereinigter Kieselguhr vorher geklärt werden.

Der Perkulationsverfahren der zukünftigen französischen Pharmakopöe, welches für alle stark wirkenden Extrakte und Tinkturen vorgeschrieben werden soll, unterscheidet sich, wie Bourquelot³ mitteilte, dadurch von dem Verfahren des D. A.-B., daß eine Mazeration von 1—4 Tagen vorgeschrieben wird, ehe der Perkolator in Gang gesetzt wird, und daß ferner die Geschwindigkeit des Ablaufes (40 Tropfen in der Minute nach dem D. A.-B.) nicht fixiert ist. Das hat seinen Grund darin, daß diese Ablaufgeschwindigkeit sich je nach der Größe des Perkolators, der Menge der zu erschöpfenden Droge und der Art des Lösungsmittels unbeschadet der Güte des Perkolates ganz verschieden verhalten kann. Die französische Pharmakopöekommission schreibt deshalb nur vor, daß langsam bis zur Erschöpfung der Droge perkoliert werden soll, und zwar so, daß innerhalb 24 Stunden etwa das Anderthalbfache des Gewichts der Droge an Perkolat gewonnen werden soll.

Über die Anwendung von Gummi arabicum zu galenischen

1. Farmaz. Westnik 1904, 167.

2. Chem. and Drugg. 1903, No.

1253; d. Pharm. Ztg. 1904, 188.

3. Journ. de Pharm. et de Chim. 1904, XIX, No. 2; d. Pharm. Ztg. 1904, 102.

Präparaten; von A. Astruc und J. Robert¹. Verff. machten die Beobachtung, daß eine Mischung von Chinawein und Eisenjodürsirup auf Zusatz von wenig Gummi arabicum sich vollkommen klar hält, während ohne diesen Zusatz ein trübes, wenig appetitlich aussehendes Gemisch erhalten wird. Sie haben ferner festgestellt, daß Infusa von Chinarinde sowie Chinaextraktlösungen, die mit Koffein, Bromiden, Jodiden, Glycerophosphaten, Arsenverbindungen u. a. Niederschläge oder Trübungen geben, durch geringe Mengen von Gummi arabicum klar erhalten werden können. Chinawein, der frisch filtriert völlig klar ist, zeigt nach wenigen Tagen wieder Trübung und nach längerem Stehen einen Bodensatz: 1—2 g Gummi arabicum genügen, um auch eine größere Menge Chinawein vollkommen klar zu erhalten. Mischungen von Chinawein mit Rhabarberwein, Kolawein u. a. trüben sich ebenfalls, sie bleiben klar, wenn man dem Chinawein vor dem Mischen mit dem anderen Wein 0,5—1,0 g Gummi arabicum zugesetzt hat. Auch Chinawein mit Eisen hält sich mit Gummi arabicum tadellos.

Über die Veränderlichkeit der Baldrianpräparate; von M. Kochmann².

Darstellung eines Destillates aus Baldrianwurzel und Pfefferminzblättern. Um ein hochkonzentriertes, neutral oder schwach alkalisch reagierendes Destillat aus Baldrianwurzel und Pfefferminzblättern zu erhalten, werden die Drogen kurze Zeit mit Weingeist mazeriert und darauf unter Zusatz eines Ammoniumsalzes sofort der vorsichtigen Destillation unterworfen, wobei in einer Operation sämtliche flüchtigen Inhaltsstoffe der Drogen in das Destillat übergehen und die flüchtigen Säuren sich in ihm als Ammoniumsalze finden. Beispielsweise werden 1 kg Baldrianwurzel und 1 kg Pfefferminzblätter 24 Stunden mit 2 kg 90%igen Alkohols durch Mazeration aufgeschlossen. Dann fügt man 4 kg Wasser und eine berechnete Menge Ammoniumkarbonat hinzu und destilliert sofort langsam, event. unter vermindertem Luftdruck, 6 kg ab. Diese 6 kg Destillat werden wiederum mit je 1 kg Baldrianwurzel und 1 kg Pfefferminzblättern 24 Stunden mazeriert, von neuem Ammoniumsalz zugegeben, diesmal aber kein Wasser, und sofort, aber nur 4 kg, abdestilliert. Man erhält so eine farblose, angenehm riechende und schmeckende, neutral oder schwach alkalisch reagierende Flüssigkeit, welche die flüchtigen, therapeutisch wirksamen Bestandteile der Baldrianwurzel und der Pfefferminzblätter unzer setzt und in wirksamster Form (die Baldriansäure als Ammoniumvalerianat) enthält und als Arzneimittel Verwendung finden soll. D. R.-P. 149 731. R. Kalle & Co., Berlin³.

Capsulae.

Die Prüfung der Santelölkapseln auf ihren Inhalt ist nach

1. Bull. de la Soc. Roy. de Pharm. de Bruxelles 1904, 1. 2. D. med. Wochenschr. 1904, No. 2. 3. Apoth.-Ztg. 1904, 466.

P. Runge¹ nach wie vor sehr notwendig, sofern der Apotheker mit einiger Sicherheit die Güte derselben gewährleisten will. Verf. fand im Handel Kapseln, die zum größten Teil westindisches Santelöl enthielten, und empfiehlt neben der Bestimmung des spezifischen Gewichts, der Drehung, der Löslichkeit, der Santalolzahl und des Geruchs als brauchbare Orientierungsprobe die Conradysche Reaktion, die darin besteht, daß man zu 7,5 ccm eines Gemisches aus 9 T. Eisessig und 1 T. Salzsäure zwei Tropfen Santelholzöl zusetzt. Dabei soll reines ostindisches Öl eine noch nach 10 Minuten farblose Lösung geben, während die üblichen Verfälschungen durch innerhalb dieser Zeit eintretende rosa bis dunkelrote Färbungen angezeigt werden.

Emplastra.

Sind Pflaster keimfrei? von Marpmann². Verf. fand, daß die verschiedenen Pflaster, Harzpflaster nach Art des deutschen Heftpflasters, Kautschukheftpflaster und Englischpflaster erhebliche Mengen lebensfähiger Keime enthalten und demnach durchaus nicht aseptisch sind.

Über die Darstellung von Bleipflaster und Heftpflaster; von A. W. Gerrard³. Ein sehr gutes Bleipflaster erhält man nach folgender Vorschrift: 27,5 l gutes Olivenöl, 13,6 kg fein gepulverte Bleiglätte und 22,7 l Wasser werden in einem mit Dampfmantel und Rührwerk versehenen, vorläufig aber noch kalten Kessel über Nacht und stetem Rühren miteinander in Verbindung gebracht. Am anderen Morgen erhitzt man durch gespannten Dampf 3—4 Stunden lang unter stetem Rühren bis alle Bleiglätte vom Öl aufgenommen ist. Dann gibt man noch 230 g Bleiglätte und das nötige Wasser hinzu und erhitzt unter stetem Umrühren weiter, bis noch ein kleiner Teil der Bleiglätte ungelöst geblieben ist. Die größte Menge Glycerin kann man dadurch entfernen, daß man solange weiter erhitzt bis alles Wasser verdampft ist. Der Rest scheidet sich beim Erkalten des Pflasters an der Oberfläche ab und kann mit einem Schwamme fortgenommen werden. Ein vorzügliches Heftpflaster erhält man durch Zusammenschmelzen von 16 Teilen Bleipflaster, 1 Teil gewöhnlicher gelber Seife, 1 Teil Kolophonium und 1 Teil Olibanum und zwar verfährt man in der Weise, daß man die geschabte Seife dem geschmolzenen Kolophonium und Olibanum zusetzt und dann das geschmolzene Bleipflaster hinzufügt. Nach dem Schmelzen wird die fertige Heftpflastermasse durchgeseiht.

Bezüglich der Wertbestimmung narkotischer Pflaster machte Hallberg⁴ gleichzeitig darauf aufmerksam, daß lediglich die Bestimmung des etwaigen Alkaloidgehaltes über die Brauchbarkeit

1. Pharm. Ztg. 1904, 671. 2. Ztschr. f. angew. Mikroskop. 1904, 29.
8. Pharm. Journ. 1904, No. 1757. 4. Amer. Drugg. 1904, 301; d. Pharm. Ztg. 1904, 566.

eines solchen Pflasters keinen Aufschluß geben könne. Man müsse in gleichem Maße wie dem arzneilichen Zusatz auch dem Pflasterkörper therapeutischen Wert zusprechen und diesen den einzelnen Bedürfnissen anpassen.

Über den Gehalt an ätherischem Senföl in Sinapismen Rueff; von A. Vuillemin¹. Verf. hatte in Senfpapier von Rueff, das er in einer Züricher Apotheke gekauft hatte, auf 100 qcm 0,0111 bis 0,0129 g Senföl gefunden². Auf Veranlassung der Firma Rueff hat Verf. Muster von frisch angefertigtem Senfpapier untersucht. Das verwendete Senfpulver enthielt nicht mehr so viel weißes Senfmehl, wie das zu den zuerst untersuchten Mustern verwendete Pulver. Gefunden wurde in Senfpapier mit grobem Mehl 0,03118 bis 0,03182 g Senföl in 100 qcm Papier und in Papier mit feinem Senfmehl 0,0243 bis 0,02322 g Senföl in 100 qcm Papier.

Herstellung flüssiger Wundpflaster. Kollodium wird mit neutralen ätherischen Resenlösungen, z. B. mit einer solchen Lösung von Dammarharz gemischt. Beispielsweise werden 10 Teile fein gepulvertes Dammarharz in 100 Teilen Äther gelöst. Das Filtrat wird zur Entfernung der Harzsäuren wiederholt mit alkalischem Wasser ausgeschüttelt. Darauf entwässert man die Ätherlösung mittels geglühten Natriumsulfates. 70 Teile der so gewonnenen ätherischen Resenlösung werden mit 30 Teilen absoluten Alkohols vermischt und der entstehende geringe Niederschlag abfiltriert. Sodann werden 20 Teile dieser Lösung mit 80 Teilen Kollodium durch Umschütteln vereinigt. D. R.-P. 149 795. A. Wagner, Halle a. S.³

Emulsiones.

Zur Darstellung von Emulsionen (namentlich Lebertran-Emulsionen) empfiehlt W. Riebe⁴ an Stelle des *Emulgens* folgendes Präparat anzuwenden: 8,0 g Traganth plv., 5,0 g Gummi arab. plv., 10,0 g Spirit. und 55,0 g destilliertes Wasser werden im Mörser gut gemischt. Das fertige gallertartige Präparat gibt mit Lebertran und Wasser geschüttelt eine vorzügliche Emulsion.

Creosotal-Emulsionen kann man nach H. Haefelin⁵ leicht darstellen, indem man für die vorgeschriebene Menge Creosotal eine gleiche Menge Gummi arabicum und Tinctura Quillajae anwendet. Durch einfaches Schütteln im Arzneiglase ist die Emulsion alsbald hergestellt.

Über feste Emulsionen; von L. Sarason⁶.

Extracta.

Über flüssige und andere Extracte zur Bereitung von flüssigen galenischen Präparaten (Sirupen, Tinkturen und Weinen); von

- | | | | |
|--|-----------------------|---------------------------|-------------------------|
| 1. Schweiz. Wochschr. für Chem. u. Pharm. 1904, 307. | 2. Dies. Bericht 312. | 3. Apoth.-Ztg. 1904, 189. | 4. Pharm. Ztg. 1904, 8. |
| 5. Ebenda 191. | 6. Ebenda 978. | | |

P. van der Wielen¹. Verf. besprach die in neuerer Zeit angeregte Darstellung der Sirupe, Tinkturen und Weine aus Extrakten, besonders aus solchen dünner Konsistenz, und wies auf die betreffenden offiziellen und offiziösen Vorschriften hin. Verf. hält es für bedenklich, auf diesem Wege die betreffenden Präparate herzustellen, da große Änderungen der wirksamen Bestandteile namentlich durch das notwendige Eindampfen der Extrakte unvermeidlich sind.

Zur Einstellung trockner narkotischer Extrakte auf einen bestimmten Alkaloidgehalt schlugen E. H. Farr und R. Wright² vor, das trockne Pulver der ursprünglichen Droge hierzu zu verwenden. Man macht einen Auszug aus der Droge, bestimmt den Gehalt an Alkaloiden, dampft zur Trockne ein und mischt mit soviel der gepulverten Droge, deren Alkaloidgehalt man vorher ebenfalls festgestellt hat, daß der verlangte Gehalt an Alkaloiden erzielt wird.

Zur Darstellung und Prüfung von Extrakten und Tinkturen; von E. Beuttner³. Verf. empfiehlt u. a. bei der Darstellung von Fluidextrakten in der Weise zu verfahren, daß der Nachlauf bis zu einem dünnen Extrakte eingedampft wird, letzterer alsdann mit dem zuerst erhaltenen Auszuge vermischt und das Ganze alsdann auf das vorgeschriebene Gewicht mit dem betreffenden Menstruum gebracht wird. Für die Alkaloidbestimmungen verwendet Verf. die Extrakte und Tinkturen in folgender Weise: Dicke Extrakte: 3—4 g werden in einem Kolben in 5 g Wasser und 3 g Weingeist gelöst; diese Lösung wird im Kolben auf etwa 8 g eingedampft, hierauf die nötige Menge Äther und 1—2 g Ammoniakflüssigkeit zugegeben und weiter nach Vorschrift verfahren. Fluidextrakte: 4—6 g des Fluidextraktes werden in einem Kolben mit 4—6 g Wasser gemischt und auf 4—6 g eingedampft, hierauf mit Äther (1—2 g Ammoniak) ausgeschüttelt. Trockne Extrakte: 1—2 g des Extraktes werden in einem Kolben in 5 g Wasser und 3 g Weingeist gelöst; die Lösung auf 5—6 g eingedampft u. s. w. Tinkturen: 15—60 g der Tinktur werden in einem Kolben auf etwa 8—10 g eingedampft u. s. w. Bei diesem letzteren Eindampfen ist zu empfehlen, einen Glasstab, der über die Kolbenöffnung hinausragt, in den Kolben zu bringen; die Flüssigkeit kommt dann leichter zum Sieden, und die Verdampfung geht rasch vor sich.

Zur Prüfung der dicken Extrakte machte Ph. Röder⁴ den Vorschlag, daß man an Stelle der Bestimmung des Trockenrückstandes das spezifische Gewicht einer bestimmten wässerigen Lösung des Extraktes vorschreiben möchte, ein Verfahren, wie es z. B. beim Honig zur Feststellung der normalen Konsistenz bezw. Konzentration gebräuchlich ist. Diese Prüfungsart hätte vor der heute

1. d. Apoth.-Ztg. 1904, 806. 2. Chem. and Drugg. 1904, II, 819.
3. Schweiz. Wochenschr. 1904, 57. 74. 89. 101. 4. d. Pharm. Ztg. 1904, 291.

üblichen Trockenrückstandsbestimmung nicht nur den Vorteil bequemerer Ausführung, sie würde auch jeden Verlust an Extrakt hintanhaltend, da die wässerigen Lösungen unschwer wieder eingedampft werden könnten.

Herstellung medizinisch verwendbarer Extrakte. Man mischt die zu extrahierende Substanz, zweckmäßig in Pulverform, mit Flüssigkeiten, welche vergärbare Kohlenhydrate enthalten, und überläßt die Mischung der alkoholischen Gärung, worauf man sie wie üblich eindampft. Um beispielsweise unmittelbar einen medizinischen Wein zu erhalten, vergärt man die entsprechenden Substanzen mit unvergorenem Moste. Die in der zu extrahierenden Substanz etwa enthaltenen, nicht vergärbaren Kohlenhydrate verwandelt man durch Inversion, z. B. mittels Diastase, in vergärbare. Beispielsweise werden 8 kg Zucker, 32 kg Wasser und 5 kg gepulverte Cascara sagrada-Rinde unter öfterem Umschütteln der alkoholischen Gärung überlassen, dann das Rindenpulver von der Flüssigkeit getrennt, letztere geklärt und eingedampft. D. R.-P. 151208. G. B. Löffler, London¹.

Essigsäureextrakte; von A. R. L. Dohme². Verf. wendet sich gegen die Anwendung von Essigsäure als Lösungsmittel der Drogen; er empfiehlt die weitere Beibehaltung des Alkohols wegen des geringeren Absetzens, klareren Aussehens und wegen der leichteren Herstellung der Extrakte. Angestellte Versuche zeigen ferner, daß die Essigsäure die aktiven Substanzen der Drogen zersetzt. So z. B. beträgt bei Belladonnaessigsäureextrakt der Verlust an Alkaloiden 10 %, bei Colchicumextrakt 8 %, bei Digitalisextrakt 42 % und bei Lobeliaextrakt 35 %.

Digitalysatum Bürger. Aus frischen Digitalisblättern, die nur an sonnigen, trocknen Tagen gesammelt werden, stellt J. Bürger³ ein Präparat her, welches die wirksamen Bestandteile in unveränderter Gestalt enthält. Der Gehalt an Digitoxin dieser Digitalysat genannten Flüssigkeit ist ein stets gleichmäßiger und auf 0,35 %, auf trockne Ware berechnet, eingestellt. Das Präparat hält sich mindestens ein Jahr und wird nach dieser Zeit vom Anfertiger gegen neues Präparat umgetauscht. Die physiologische Wirksamkeit wird von C. Focke kontrolliert.

Über Extractum Cannabis Indicae. Bei der Untersuchung verschiedener Handelspräparate zeigte es sich, daß die Extrakte des Handels nicht nur sehr wechselnd zusammengesetzt waren, sondern auch zum größten Teil große Mengen Kupfer und Zink enthielten, also meistens künstlich gefärbt waren. Auch ein Zusatz von fettem Öl erscheint nicht ausgeschlossen. Genaue Zahlen zur Beurteilung des Extraktes konnten noch nicht aufgestellt werden, wohl aber ergibt sich aus den Befunden die Notwendigkeit, daß das Cannabisextrakt stets sorgfältig zu prüfen ist⁴.

1. Apoth.-Ztg. 1904, 335.
Ztg. 1904, Rep. 308.
Annal. 1903.

2. Pharm. Review 1904, 345; d. Chem.-
3. Pharm. Centralh. 1904, 721. 4. Helfenb.

Zur Darstellung eines wirksamen möglichst entbitterten Extractum Cascarae Sagradae eignet sich nach sehr eingehenden vergleichenden Versuchen von Nelson¹ folgendes Verfahren am besten: 1000 g der Droge werden mit verdünntem Weingeist in gewohnter Weise extrahiert, dann 50 g Ätznatron zugegeben, zu 500 ccm eingedampft und mit verdünntem Spiritus wieder zu 1000 ccm aufgefüllt. Durch Einleiten von Kohlensäure wird dann das überschüssige Natronhydrat in Bikarbonat verwandelt und nach längerem Stehen filtriert oder dekantiert. Das so gewonnene Extrakt schmeckt zwar noch bitter, ist aber im Vergleich zu anderen Fabrikaten hervorragend wirksam, während die weniger bitteren Extrakte, denen durch Magnesia oder Kalk die Bitterkeit mehr oder weniger genommen worden war, gleichzeitig einen großen Teil ihrer Wirksamkeit eingebüßt hatten.

Emocascara ist ein Fluidextrakt aus *Cascara Sagrada*, in welchem das Emodin in Form einer salzartigen Verbindung enthalten sein soll. Das Extrakt soll hierdurch schmackhafter und wirksamer gemacht und anderen Präparaten von *Cascara Sagrada* überlegen sein. Das Präparat wird von Hegemann & Co. in New-York dargestellt².

Pharmakologische Untersuchung über Cerealien-Extrakte; von L. Adrian³. Die Extrakte wurden hergestellt, indem das Material mit Wasser erschöpfend mazeriert und die vereinigten filtrierten Flüssigkeiten bei niedriger Temperatur im Vakuum eingedampft wurden. Es resultierten mehr oder weniger dunkle Extrakte von säuerlichem Geschmack und sehr angenehmem Geruch, welche nach den Analysen die für die Remineralisation des Organismus notwendigen Bestandteile der Cerealien (Gerste, Weizen, Buchweizen, Hafer, Mais, Roggen), insbesondere auch reichliche Mengen organisch gebundenen Phosphors sowie das für Oxydasenwirkung wichtige Mangan enthalten. Sie dürften sich gut eignen, um die Folgen von Ernährungsstörungen zu beseitigen.

Unverträglichkeit von Ammoniumacetat und Chinaextrakt; von Ed. Crouzel⁴. Beim Zusammenbringen von Ammoniumacetat und Chinaextrakt, die bisweilen in Mixturen etc. zusammen verordnet werden, entsteht immer ein Niederschlag, der um so reichlicher ist, je größer die Menge des Chinaextraktes bemessen wird. Nach Versuchen Verf.s bleiben wässrige Lösungen von Kola-, Coca-, Sarsaparille-, Ratanhia-, Opiumextrakt u. a. mit Ammoniumacetat klar.

Darstellung von Extractum Chinae fluidum; von Elsie S. Hooper⁵. Bei den mangelhaften Ergebnissen, welche die offizielle englische Vorschrift zur Herstellung von *Extractum Chinae fluidum* liefert, hat der Verf. drei andere Methoden, welche in neuerer Zeit eine besondere Beachtung erfahren haben, einer Nachprüfung unter-

1. Amer. Pharm. Assoc. 1904; d. Pharm. Ztg. 1904, 863. 2. Amer. Drugg. and Pharm. Rec. 1904, II, 226. 3. Bull. général de Thérap. 146. 816. 4. Répert. de Pharm. 1904, 301. 5. Pharm. Journ. 1904, II, 324.

zogen; es sind dies die von De Vrij 1. für *Extractum Cinchonae liquidum* und 2. für *Cinchona liquida*, sowie 3. die von Wobbe¹ zur Herstellung von *Extractum Chinae fluidum* gegebenen Vorschriften. Die von den genannten Forschern verwendeten Menstrua sind, wie nachstehend angegeben, zusammengesetzt:

De Vrij	De Vrij	Wobbe
für <i>Extract. Cinch. liquid.</i>	für <i>Cinchon. liquida</i>	für <i>Extract. Chin. fluid.</i>
Glycerin. 40	Glycerin. 20	Glycerin. 33,3
12 $\frac{1}{2}$ % HCl 24	25 % HCl 8,3	25 % HCl. 10
Aq. 976	Aq. 800	Aq. 23,3
	Spirit. 20	Spirit. 33,3

Die Versuche des Verf.s zeigen, daß das von Wobbe empfohlene Verfahren den übrigen durchaus überlegen ist. Die Gesamtmenge an Alkaloiden wird hierbei der Rinde entzogen, soweit dies praktisch möglich ist; man braucht weniger Zeit und eine geringe Menge an Extraktionsmittel als bei den anderen Verfahren; das Extrakt enthält außer den Alkaloiden reichliche Mengen der übrigen Rindenbestandteile. Als einziger Nachteil wäre anzuführen, daß das nach Wobbes Vorschrift bereitete Extrakt beim Vermischen mit Wasser getrübt wird. Das vom Verf. nach diesem Verfahren hergestellte Extrakt zeigte nach 6 Wochen keine Veränderung.

Klarlösliches China-Fluidextrakt erhält man nach Woerin² nach folgender Vorschrift: 200 g Chinarindenpulver werden mit 80 g Wasser und 10 g Salzsäure gut durchfeuchtet, auf zwei Stunden beiseite gestellt und dann in den Perkolator gepackt und mit Wasser ausgezogen. Die zuerst erhaltenen 150 g werden für sich aufgefangen. Das weitere Perkolat wird in gewöhnlicher Weise eingedampft. Nach Zusatz von 20 g Alkohol wird es mit dem zuerst erhaltenen Perkolat vereinigt und das Ganze auf 200 g ergänzt. Man erhält so ein braunes, bitteres, in Wasser lösliches Fluidextrakt mit 4,0 % Alkaloidgehalt.

Die Bestimmung der chinagerbsauren Alkaloide in China-extrakten gründete de Vrij³ seiner Zeit auf den Umstand, daß die chinagerbsauren Alkaloide aus verdünnter salzsaurer Lösung durch Essigsäure gefällt werden. Die Niederländische Pharmakopöe läßt auf Grund dieser Tatsache einfach 10 g mit Salzsäure hergestelltes Fluidextrakt mit einer Lösung von 2 g Natriumacetat in 10 g Wasser mischen, den rotbraunen Niederschlag auf dem Filter sammeln, auswaschen, trocknen und wägen. Diese Methode schließt aber, wie J. Warin⁴ mitteilte, Fehler ein, denn erstens werden nicht sämtliche Alkaloide als Chinatannate gefällt, man findet vielmehr im Filtrat stets noch Alkaloide gelöst; und zweitens geht beim Auswaschen des Niederschlages ein geringer Teil desselben bzw. der darin enthaltenen Alkaloide wieder in Lösung. Das Endergebnis ist also immer ungenau. Erhöhung der Acetatmenge

1. Dies. Bericht 1899, 494.

2. *Pharmac. Tidende*; d. *Pharm. Centralh.* 1904, 178.

3. Dies. Bericht 1893, 607.

4. *Journ. de Chim. et Pharm.* 1904, XIX, No. 5; d. *Pharm. Ztg.* 1904, 291.

oder Auswaschen des Niederschlages mit essigsäurehaltigem Wasser änderten an der Sache nichts. Verf. ist deshalb der Meinung, daß die Methode nicht brauchbar ist. Will man sie aber zu Vergleichszwecken anwenden, so ist es nötig, die Fehlergrenzen dadurch gleichbleibend zu gestalten, daß man stets gleich große Filter und gleiche Mengen Waschlüssigkeit anwendet. Im Durchschnitt beträgt das Minus $\frac{1}{3}$ des Gesamtalkaloidgehaltes. Legt man aber besonderen Wert auf die Bestimmung der Chinagerbsäure, so kann dieselbe nach Warin dadurch einfach und sicher bewerkstelligt werden, daß man die Menge des gebundenen Ammoniaks in der Flüssigkeit bestimmt, aus der die Alkaloide durch Äther ausgezogen wurden.

Extractum Crataegi fluidum stellt man nach M. Beringer¹ dar, indem man 1 kg grob gepulverte Weißdornfrüchte mit einem Teil einer aus 50 ccm Glyzerin, 600 ccm 90 %ig. Weingeist und 250 ccm Wasser bestehenden Mischung durchfeuchtet und mit dem Rest derselben im Perkulator überschichtet 2—3 Tage stehen läßt, um darauf mit einem Gemisch aus 1 Teil Wasser und 2 Teilen Weingeist erschöpft zu werden. Aus den Abläufen wird in üblicher Weise ein Fluidextrakt 1:1 bereitet. Anwendung findet dasselbe zur Kräftigung des Herzens.

Die wirksamen Bestandteile des Extractum Filicis maris und ihre therapeutische Verwendung; von A. Jaquet². In einem guten Farnkrautextrakt sind nach Untersuchungen von Kraft³ durchschnittlich enthalten: Filixsäure 3,5 %, Flavaspidsäure 2,5 %, Albaspidin 0,05 %, Aspidinol 0,1 %, Flavaspidin 0,1 %, eine amorphe Säure (*Filmaron*) 5,0 %, Filixnigrine 6,0 %. Verf. hat sich namentlich mit Versuchen über die Wirkung des Filmarons beschäftigt. Dasselbe bildet ein strohgelbes amorphes Pulver vom Schmp. 60°; es ist leicht löslich in Aceton, in Chloroform und Äther, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Wasser. Es zeigt ausgesprochen sauren Charakter, löst sich in Alkalien und Erdalkalien, ist auch in Soda leicht löslich, jedoch wird es in alkalischer Lösung leicht zersetzt. Filmaron ist unter sämtlichen Substanzen der Filixgruppe diejenige, die sich am leichtesten zersetzt, und dieser Umstand ist wohl der Grund, daß es bei früheren Filixuntersuchungen übersehen wurde. Dies ist auch der Grund, warum man bei seiner Auflösung von sämtlichen differenten Lösungsmitteln absehen und selbst bei indifferenten Lösungsmitteln, wie Öl, auf die Zuhilfenahme höherer Temperaturen verzichten muß. In trockenem Zustande ist das Filmaron jedoch vollkommen beständig. Die physiologischen Versuche Verf.s lassen über die anthelmintischen Eigenschaften des Filmarons keinen Zweifel. Eine durchschnittliche Dosis von 0,7 g reicht aus, um in der Mehrzahl der Fälle den Parasiten abzutreiben. Dabei wurden, von unbedeutender Übelkeit oder Leibschmerzen in einigen Fällen abgesehen, nicht die geringsten

1. Amer. Journ. of Pharm. 1904, No. 6; d. Pharm. Centralh. 1904, 916.
2. Therap. Monatsh. 1904, 391. 3. Arch. d. Pharm. 1904, 489.

unangenehmen Nebenerscheinungen beobachtet. Die Patienten, welche vorher Filixextrakt genommen hatten, erklärten, daß das Filmaron viel leichter zu nehmen sei als das Extrakt. Neben dem Filmaron haben auch die übrigen Filixkörper eine mehr oder weniger ausgesprochene anthelminthische Wirkung. Am unzuverlässigsten scheint in dieser Hinsicht die Filixsäure, bedeutend besser das Albaspidin zu wirken. Jedoch spricht schon der geringe Prozentgehalt des Filixextrakts an Albaspidin dagegen, daß diesem Körper der wesentliche Anteil an der Abtreibung des Parasiten zukommen könnte. Auch scheinen Albaspidinlösungen in Öl wenig haltbar zu sein. Sie trüben sich schon nach kurzer Zeit. Für die praktische Verwendung entspricht das Filmaron allen an ein Anthelmintikum zu stellenden Anforderungen. Es wird am besten in einer Lösung in 2,0 g Chloroform und einer entsprechenden Menge Rizinusöl — je nach dem Alter des Leidenden — dargereicht. Für seine Dosierung ist nicht das Alter des Patienten, sondern die zur Betäubung des Parasiten erforderliche Minimaldosis maßgebend. Das Filmaron wird im großen von der Firma Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, hergestellt.

Über das *Filmaron*, die anthelminthisch wirkende Substanz des Filixextraktes; von F. Kraft¹.

Extractum Galegae fluidum. M. Beringer² empfiehlt, dem Fluidextrakt aus dem Kraute von *Galega officinalis* L., einer in Südeuropa einheimischen Leguminose, mehr Beachtung zu schenken. In der Volksmedizin erfreute sich *Galega* von jeher eines gewissen Ansehens als milchförderndes Mittel (*Galactagogum*). Das flüssige *Galegaextrakt*, mit dem in der Tat gute Erfolge bei Förderung der Laktation erzielt wurden, wird durch Perkolation im Verhältnis von 1 Teil trockenem Pulver zu 1 Teil *Spiritus dilutus* hergestellt. Aus dem Extrakt wird in Amerika ein *Sirupus Galegae* bereitet: *Extract. Galegae fluid.* 15 ccm, *Sirupus simplex* 105 ccm und *Oleum Foeniculi* 1 ccm.

Zur Darstellung von *Extractum fluidum Hydrastis canadensis* ist, wenn die Gesamtmenge der Alkaloide gelöst werden sollen, nach Chorezki³ die zehnfache Menge 63%igen Alkohols nötig. Die Rhizome sind grob zu pulvern und einige Tage mit Alkohol übergossen beiseite zu stellen, worauf in üblicher Weise im Perkulator extrahiert wird. Nach Verbrauch der zehnfachen Menge Alkohol ist im Ablaufenden Alkaloid nicht mehr nachzuweisen.

Über *Extractum Hydrastis canadensis fluidum*; von O. Chorezki⁴. Verf. untersuchte eine Anzahl aus verschiedenen Laboratorien stammende *Hydrastisfluidextrakte*. Dieselben wiesen in ihrer Zusammensetzung große Unterschiede auf. Die Forderung, daß *Hydrastisfluidextrakt* mindestens 2,5% *Hydrastin* enthalten soll, hält Verf. für zu hoch. Folgende Konstanten muß nach Verf.

1. Arch. d. Pharm. 1904, 489.
Juniheft; d. Pharm. Centralh. 1904, 690.
8. 324.

2. Amer. Journ. of Pharm. 1904,
3. Farmaz. Westnik 1904,
4. Farmazeft; d. Pharm. Ztg. 1904, 333.

ein gutes Extrakt aufweisen: Spez. Gewicht 0,973, Trockenrückstand 18 %, Aschengehalt 0,45 % und Hydrastingehalt 2 %.

Über das Extractum Hydrastis canadensis fluidum des D. A. B. IV; von O. Rößler¹. Verf. stellte aus tadellosem Hydrastis-rhizom ein Fluidextrakt nach Vorschrift des D. A. B. IV her und verglich dieses Präparat mit solcher verschiedener Herkunft. Er fand dabei, daß schon äußerlich merkbliche Unterschiede zwischen den einzelnen Produkten bestanden.

Eine gute Vorschrift zu Extractum Liquiritiae fluidum ist nach vergleichenden Untersuchungen von P. Guigues² diejenige der U. St.-Pharmacopeia. Man mischt 50 ccm Ammoniak (0,960) mit 300 ccm Alkohol (94 %) und 650 ccm Wasser und befeuchtet 1000 g Süßholzpulver mit 350 g dieser Mischung. Das Ganze wird dann in einen Glasperkolator gepackt, der Rest des Menstruums darauf gegeben, 48 Stunden mazeriert und dann perkoliert. Mit einem Gemisch aus 300 ccm Alkohol und 650 g Wasser wird nachperkoliert. Die ersten 750 ccm des Perkolats stellt man bei Seite, dampft das übrige Perkolat zu einem weichen Extrakt ein, löst dieses in den ersten 750 ccm und ergänzt mit der bekannten Alkoholwassermischung auf 1000 ccm. Man erhält so ein angenehm riechendes und schmeckendes Fluidextrakt von schwach saurer Reaktion, 6,39 % Glycyrrhizin und etwa 18,5 % Trockenrückstand. Das Präparat bietet gegenüber dem englischen Pharmakopöe den Vorteil, daß es mit Wasser vollkommen klar mischbar ist.

Herstellung von nicht krautig schmeckendem und riechendem Süßholzextrakt aus ganz oder teilweise getrockneter Süßholzwurzel. Man erhitzt die Mischung von Süßholzwurzel und Wasser oder die Extraktlösung mit Mangan oder Eisen oder Gemischen beider in Form der zerkleinerten Metalle oder deren Oxyde, Oxydhydrate oder ihrer unschädlichen Salze oder organischen Verbindungen, wie der Chloride, Sulfate, Acetate, Tartrate, Citrate, Albuminate oder Saccharate, und gleichzeitig vorher oder nachher mit Alkali oder Alkalikarbonat. Beispielsweise werden 100 kg grob gepulverte Süßholzwurzel mit etwa 300 l Wasser ausgekocht. Die Preßflüssigkeit wird mit 0,25 kg Eisenoxyd vermischt und auf etwa 100 kg eingedampft. Darauf setzt man soviel Sodalösung zu, bis das Eisen gelöst ist, wozu meist 1 kg wasserfreies kohlensaures Natrium genügt. Alsdann wird die Extraktlösung noch so lange auf etwa 80–100° gehalten, bis der Laugengeruch völlig verschwunden ist, und dann filtriert oder unfiltriert auf ein beliebiges Gewicht eingedampft. Das Erzeugnis soll dem aus frischer Süßholzwurzel bereiteten, ausschließlich aus dem Auslande eingeführten Süßholzextrakte völlig gleichwertig sein. D. R.-P. 153711. Dr. F. Evers, Düsseldorf³.

Über die Darstellung von Succus Liquiritiae depuratus und

1. Apoth.-Ztg. 1904, 453.

XIX, No. 6; d. Pharm. Ztg. 1904, 291.

2. Journ. de Pharm. et Chim. 1904,

3. Apoth.-Ztg. 1904, 646.

haltbaren Succuslösungen; von G. Giese¹. Verf. empfiehlt einen Perkulator mit wechselnden Schichten von Glasscherben, die zuerst mit Salzsäure und darauf mit destilliertem Wasser gut gewaschen sind, und hasel- bis walnußgroßen Stücken von Rohsuccus zu beschicken und oben mit mittelgroßen, auch gut gereinigten Feldsteinen zu beschweren. Die erhaltene Lösung läßt man drei Tage in gut verkorkter, vorher mit Weingeist ausgespülter Flasche absetzen. Nach vorsichtigem Abhebern vom Bodensatz filtriert man nötigenfalls und dampft rasch unter stetem Rühren oder in der Luftleere ein. Das fertige Extrakt wird in mit Pergamentpapier gut verschlossenen, vorher mit Weingeist ausgespülten Gefäßen an trockenem Orte (nicht Keller) aufbewahrt. Zum Lösen des Extraktes verwendet man Wasser, das eine viertel Stunde im Sieden erhalten war. Die Lösung wird auf mit Alkohol ausgespülte 100 g-Flaschen gefüllt und diese gut verkorkt. Bei längerer Aufbewahrung wird an drei aufeinander folgenden Tagen je eine halbe Stunde im Dampfstrom sterilisiert und die Stopfen darauf paraffiniert.

Herstellung eines diastasereichen Malzextraktes. Man befreit Malzschrot vom beigemengten Mehl und Dunst, maischt das gesonderte Schrot mit Wasser von etwa 25° Wärme ein, versetzt den von dem aus dieser Maische erhaltenen Extrakt getrennten Extraktionsrückstand unter Zusatz des beim Schroten des Malzes erhaltenen, von dem eigentlichen Malzschrote getrennten Mehls und Dunstes mit Wasser von etwa 37,5° und erwärmt auf Maischtemperatur. Darauf läutert man ab und bringt den nach dieser zweiten Operation sich ergebenden Rückstand mit etwas Wasser auf über 50° Wärme, worauf man nach eventuellem zeitweisen Stehenlassen der Masse zwecks Säuerung schließlich mit Wasser von über 70° anschwänzt, die von den einzelnen Operationen herührenden Extrakte miteinander mischt und im Vakuum konzentriert. D. R.-P. 148 844. G. Sobotka, New-York².

Extraktum Pareirae bravae radice fluidum; von Henry G. Greenish³. Nach eingehenden Versuchen des Verfassers wird das Fluidextrakt der Pareirawurzel, welche bekanntlich Berberin enthält, am zweckmäßigsten nach folgender Vorschrift hergestellt: Man mischt 20 Teile Weingeist (90%) mit 20 Teilen Glycerin und 60 Teilen Wasser, durchfeuchtet 100 Teile der Wurzel mit 40 Teilen dieses Gemisches, bringt dieselben in einen Perkulator, perkoliert zunächst mit dem Rest des Gemisches und weiter mit Weingeist von 20 %, bis die Wurzel völlig erschöpft ist. Die ersten 75 Teile des Perkolats werden gesondert aufgefangen, das übrige dampft man zu einem dünnen Extrakt ein, nachdem man den Alkohol abdestilliert hat, löst den Rückstand in den ersten 75 Teilen des Perkolats und füllt mit 20%igem Weingeist auf 100 Teile auf. Nach vierzehntägigem Stehen wird das Extrakt

1. Pharm. Ztg. 1904, 692.
3. Pharm. Journ. 1904, 698.

2. Apoth.-Ztg. 1904, 152.

filtriert. (Die Wurzel wird gewogen, die Flüssigkeiten werden gemessen.)

Eine Identitätsreaktion für Extraktum Quebracho fluidum Pharm. Austriaca VII; von R. Firbas¹. 5 g Quebrachoextrakt werden auf dem Wasserbade mit 5 g Kreidepulver zur Trockne eingedampft, der Rückstand verrieben und mit Chloroform ausgeschüttelt, oder es wird die gleiche Menge alkalisch gemachten Quebrachoextraktes mit Chloroform ausgeschüttelt, der Verdunstungsrückstand in beiden Fällen mit 1–2 ccm verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und mit 0,1 g chlorsaurem Kalium versetzt. Beim leichten Erwärmen tritt eine intensive, beständige fuchsinrote Farbe auf, die nur bei weiterem Erhitzen in Gelb übergeht. Eine ganze Reihe bekannter Alkaloide und Glykoside zeigte diese Reaktion nicht, es trat entweder gar keine oder Gelbfärbung, bei Strychnin eine gelb-rötliche Färbung ein. Nur das Apomorphin macht hiervon eine Ausnahme, indem es eine den Quebrachobasen fast analoge Reaktion gibt. Verfasser korrigiert daher die Angabe der Literatur, laut welcher die Rotfärbung durch Überchlorsäure nur den Quebrachalkaloiden zukommt. Da nun das Apomorphin in keinem pharmazeutisch verwendeten Extrakt vorkommt und überdies durch die bekannte amethystblaue Färbung mit verdünnter Eisenchloridlösung leicht erkennbar ist, während die Quebrachobasen mit Eisenchlorid gar keine Färbung geben, so kann Verf. obige Reaktion zur Identitätsbestimmung des Quebrachoextraktes nur empfehlen.

Zur Darstellung von Extraktum Secalis cornuti fluidum; von Wiebelitz². Nach Verf. ist es wohl möglich ein unverändert wirksames Extractum Secalis cornuti fluidum (1:1) ohne Eindampfung resp. Erhitzung des Nachlaufs zu erhalten. Zu diesem Zwecke muß man analog dem vom D. A.-Ver. in den Vorschriften zur Selbstbereitung pharmazeutischer Spezialitäten vorgeschriebenen Verfahren zur Darstellung von Extractum Thymi fluidum arbeiten.

Über Extractum Secalis cornuti liquidum. P. van der Wielen³ empfiehlt, da nachweislich beim Erwärmen von Mutterkornpräparaten eine Verminderung des Ergotiningehaltes stattfindet, zum Gebrauch nicht ein Extrakt 1:1, sondern 1:2,5 herzustellen. Man mischt das gepulverte Mutterkorn mit der Hälfte der Auszugsflüssigkeit und perkoliert dann vorsichtig zu einem Extrakt 1:2,5. Die Substanz läßt sich so nahezu völlig erschöpfen und das schädliche Erwärmen wird vermieden.

Ausbeute, Eigenschaften und Alkaloidgehalt von Extractum Strychni bei Verwendung von Weingeist verschiedener Stärke und bei Anwendung verschiedener Temperaturen bei der Bereitung⁴; von K. Pape; von H. Enkelshoth; von Max Hager; von H. Serger; von H. Kühne; von E. Weidner; von C. Johannsen; von C. Senff. Das Schlußergebnis aller Versuche ist im all-

1. Pharm. Post 1904, 220. 2. Pharm. Ztg. 1904, 598. 3. Pharm. Weekbl. 1903, 513. 4. Preisaufgabe der Meurer-Stiftung des Deutsch. Apoth.-Ver. 1903; Apoth.-Ztg. 1904, 325 u. 353.

gemeinen dahin zusammenzufassen, daß durch Perkolieren des Brechnußpulvers mit verdünntem Weingeist bei Temperaturen zwischen 20 und 30° die größtmöglichste Ausbeute an brauchbarem Extrakt und der höchste Alkaloidgehalt desselben zu erzielen sind.

Über die Darstellung des Extractum Strychni; von H. Bourquelot¹. Nach der französischen Pharmakopöe verfährt man folgendermaßen: Man befeuchtet 1000 g grob gepulverten Strychnosamen mit 800 g 70%igen Weingeistes, packt in einen Perkolator, läßt 24 Stunden stehen, gießt dann noch etwas Weingeist darüber, läßt wieder 24 Stunden stehen und perkoliert dann mit soviel 70%igen Weingeist, daß zusammen 6000 g verbraucht werden. Das Perkolat wird im Wasserbad abdestilliert und schließlich auf 150 g eingedampft. Diesen Rückstand gibt man in eine 500 g-Flasche, wäscht mit 50 ccm kochendem Wasser nach und fügt das Waschwasser dem Extrakt zu. Nach dem Erkalten schüttelt man das Ganze dreimal mit je 50 ccm Äther aus. Die Ätherschichten vereinigt man, dampft sie ein und gibt zu dem öligen Rückstand erst 15 ccm kochendes Wasser und dann nach und nach Essigsäure bis zur sauren Reaktion. Man filtriert dann durch ein befeuchtetes Filter, wäscht mit etwas Wasser nach und mischt die so gewonnenen wässrigen Flüssigkeiten mit dem zu Anfang erhaltenen Extrakt in der 500 g-Flasche. Das Ganze wird dann auf etwa 200 g eingedampft, um allen Äther zu entfernen, erkalten gelassen und genau gewogen. Man bestimmt nun den Trockenrückstand und den Alkaloidgehalt des letzteren und fügt dann dem noch flüssigen Extrakt soviel Milchzucker zu, daß beim Eindampfen ein trocknes Extrakt mit 16 % Alkaloidgehalt erhalten wird.

Extractum und Tinctura Strychni mit zu hohem Alkaloidgehalt scheinen nicht zu den Seltenheiten zu gehören. Bei den Revisionen in Württemberg wurde einmal (von drei Proben) ein Extrakt mit etwa 26 % Alkaloiden (anstatt 16 % nach dem D. A.-B.) gefunden. Ebenso zeigte die einzige zur Analyse gelangte Probe Tinctura Strychni 0,36 % Alkaloide an Stelle der geforderten 0,25 %.²

Extractum Valerianae fluidum bereitet man in folgender Weise: 100 g grob gepulverte Baldrianwurzel werden mit 5 g Salmiakgeist, 6 g 90%igen Weingeist und 24 g destilliertem Wasser durchfeuchtet, in einen Perkolator gebracht und mit einem Gemisch aus 1 Teil Spiritus und 4 Teilen Wasser ausgezogen und in üblicher Weise weiter behandelt. Das so gewonnene Extrakt hat eine dunkle Farbe, starken Baldriangeruch, ein spezifisches Gewicht von 1,175 und enthält sämtliche wirksamen Stoffe der Wurzel. Dieses Fluidextrakt soll zur Darstellung gleichmäßiger Infusa verwendet werden.³

Vixol. Unter dem Namen Vixol kommt ein dunkelbraunes

1. Journ. de Pharm. et Chim. 1904, XX, 289. 2. Südd. Apoth.-Ztg. 1904, No. 97. 3. Farm. Tidende 1904, No. 6; d. Pharm. Centralh. 1904, 831.

Fluidextrakt in den Handel, das wahrscheinlich aus einem narkotischen Kraut gewonnen wird. Thoms konnte aus dem Extrakt eine kleine Menge einer Base isolieren, die die Vitalische Reaktion gab. Jürß und Kobert fanden ebenfalls ein Alkaloid in dem Extrakt, das die Vitalische Reaktion gab und die Pupille der Katze erweiterte. Es ist mithin Atropin chemisch und physiologisch nachgewiesen, nur die Angabe des Syndikats, daß Vixol keinerlei Alkaloide enthalte, ist unrichtig¹.

Infusa.

Über Infusa und Decocta; von F. V. Daels². Auf Grund seiner Untersuchungen über die zweckmäßigste Bereitungsweise der Infusa und Decocta kommt Verf. zu dem Schlusse, daß es sich unter allen Umständen empfiehlt, die Ingredienzien mit kaltem Wasser anzusetzen und dann erst zu erhitzen, wenn das Präparat die größtmögliche Menge an Extraktivstoffen enthalten soll. Bei Hölzern und Rinden ist eine längere Mazeration vor dem Kochen von Vorteil. Man soll die Drogen nur in Pulverform verwenden, das Erhitzen soll ganz allmählich von statten gehen, man soll, Chinadekokt ausgenommen, erst nach dem Erkalten kolieren bzw. filtrieren. Beim Infusum Digitalis genügt ein Erwärmen auf 70° C., ein so vorbereitetes Infusum erhält genau dieselben Mengen an Extraktivstoffen als ein mit siedendem Wasser hergestelltes Präparat. Chinadekokt muß heiß koliert werden; ein Zusatz von Säure ist für die Bereitung des Dekoktes zu empfehlen.

Linimenta.

Zur Bereitung von Linimentum ammoniatum empfiehlt E. Cruse³ an Stelle des Oleum Olivarum eine Mischung von Oleum Ricini und Oleum Sesami anzuwenden, für *Linimentum ammoniatum camphoratum* verwende man nach Verf. ein mit Sesamöl bereitetes Oleum camphoratum.

Olea.

Über Jodeisenlebertran; von C. Guldensteden-Egeling⁴. Verf. wies darauf hin, daß die Jodaufnahmefähigkeit der einzelnen Transorten des Handels sehr verschieden ist, was bei Aufstellung einer allgemein geltenden Vorschrift berücksichtigt werden muß. Besonders bei Befolgung der Vorschrift der niederländischen Pharmakopöe ist das nötig, denn es werden nach dieser erst 5 T. Jod in 394 T. Lebertran gelöst und dann 10 T. Eisenpulver zugegeben. Je nachdem nun mehr oder weniger Jod vom Tran selbst gebunden wird, schwankt natürlich der Gehalt des gebildeten Jod-

1. Ztschr. f. Krankenpfl. 1904, 336.

2. Rev. pharmaceutique 1904,

129. 169 193. 225.

3. Pharm. Ztg. 1904, 513.

1903, 1085.

4. Pharm. Weekbl.

eisens. Schließlich brachte Verf. folgende einfache Methode zur Prüfung in Vorschlag: 20 g Jodeisen-Lebertran werden mit 20 ccm Alkohol und 10 ccm Kalilauge (30 %ig) eine Stunde lang auf dem Wasserbade unter öfterem Umschütteln erwärmt, am besten am Rückflußkühler. Dann gibt man 150 ccm Wasser hinzu und erwärmt weiter eine Stunde lang. Darauf filtriert man das abgeschiedene Eisenhydroxyd ab, wäscht das Filter gut aus und löst den Niederschlag in einem Schälchen durch Erwärmen in 20 ccm verdünnter Schwefelsäure. Man filtriert die Lösung, wäscht mit warmem Wasser gut nach, fügt zum Filtrat 1—2 Tropfen Permanganatlösung (0,5 %ig), erwärmt mit wenig Alkohol, bis die rote Farbe verschwunden ist, läßt erkalten, fügt 2 g Jodkalium hinzu und titriert nach einer Stunde mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Thiosulfatlösung das ausgeschiedene Jod.

Oleum phosphoratum kann man darstellen, indem 198 Teile Mandelöl mit 10 Teilen entwässertem Natriumsulfat unter öfterem Umschütteln eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt werden. In dem auf etwa 50° abgekühlten Öle löst man unter kräftigem Schütteln 1 Teil getrockneten Phosphor, nach dessen vollständiger Lösung 1 Teil Limonen, Citren oder absoluter Alkohol zugefügt wird. Die vollständige Lösung wird durch die Natriumsulfat-Teilchen begünstigt und ist nach wenigen Minuten beendet. Man kann sich davon leicht überzeugen, indem man das Schütteln im Dunkeln vornimmt. In einigen Sekunden hat sich der Phosphor in zahlreiche kleine leuchtende Kügelchen verteilt, bis die ganze bewegte Masse gleichmäßig phosphoresziert¹.

Rizinusöl in Pulverform. Man vereinigt das zu trocknende Öl mit annähernd der gleichen Menge gebrannter oder kohlensaurer Magnesia unter Zuhilfenahme von Wasser zu einem innigen Gemisch, welches nach Verdunsten in der Kälte oder Wärme eine zu trockenem Pulver zerreibbare feste Masse gibt. Die innige Vereinigung oder Mischung geschieht entweder durch Emulgieren des Öles mit Gummi arabicum und Zusatz der Magnesia zur Emulsion oder durch Anrühren der Magnesia mit Wasser und darauf folgendes Zusetzen des Öles zu dem entstandenen Brei. D. R.-P. 156 999. Dr. D. Wasserzug, Frankfurt a. M.²

Darstellung eines wohlschmeckenden, pulverförmigen Rizinusölpräparates. Nach dem Hauptpatente No. 150 554 wird das Rizinusöl mit kondensierter Magermilch emulgiert und die erhaltene Emulsion zur Trockne gebracht. Es hat sich nun ergeben, daß man die Magermilch durch ihre Hauptbestandteile, Kaseinsalze und Milchzucker, ersetzen kann. Beispielsweise wird das aus 1 l Magermilch ausgefällte Kasein auf einen Trockengehalt von etwa 30 % abgepreßt. Dem Preßkuchen setzt man die zur Erzielung einer sahnenartigen Konsistenz erforderliche Menge Alkali, z. B. 5 ccm 10 %ige Sodalösung, zu, verrührt mit der entstandenen Masse 40 g Milchzucker und emulgiert die gewonnene Paste mit

1. Apoth.-Ztg. 1904, 171.

2. Ebenda 986.

80 g Rizinusöl. Die Emulsion wird sodann am besten im Vakuum bei niedriger Temperatur eingetrocknet. D. R.-P. 152 596. Zus. zum Pat. 150 554. Dr. H. Winternitz, Halle a. S.¹

Pilulae.

Zum Keratinieren der Pillen gab Yvon² folgende Winke: Pillen, deren Bestandteile Metallsalze, Alaun, Kreosot, Säuren oder Tannin sind, überzieht man mit einer Keratinlösung, die durch 24stündiges Digerieren von 7 Teilen Keratin in 100 Teilen 50 %ig. Essigsäure erhalten wird. Diese Lösung filtriert man durch Glaswolle. Solche Pillen, die Alkalien, Seife, Galle, Metallsulfide oder Verdauungsfermente enthalten, werden mit einer ammoniakalischen Keratinlösung überzogen. Diese erhält man durch Auflösen von 7 Teilen Keratin in 50 Teilen 10 %ig. Salmiakgeist und 50 Teilen 90 %ig. Weingeist in der Wärme. Diese Lösung ist durch Baumwolle zu filtrieren. Vor dem Keratinieren müssen die Pillen unbedingt glatt und trocken sein. Am besten überzieht man sie vorher mit Kakaoöl, rollt dann in Graphit, spießt die blank gerollten Pillen auf und taucht sie in die Keratinlösung.

Über keratinierte Pillen; von Schoepp³.

Über fabrikmäßig hergestellte Granula; von A. Anarin⁴.

Sapones.

Zur Darstellung von neutraler Kaliseife empfiehlt Beysen⁵, die noch flüssige Seife mit Ölsäure oder mit den aus einer älteren Partie der betreffenden Seife vorher abgeschiedenen Fettsäuren zu neutralisieren.

Über neutrale Seife; von P. van der Wielen⁶. Eine einwandfreie neutrale Seife erhält man nach Verf. auf folgende Weise: 60 g Kokosfett werden mit 36,7 g Kalilauge (spez. Gewicht 1,539) gemischt. Nach 24 Stunden wird die Mischung auf dem Wasserbade erwärmt, so daß sich die gebildete Seife klar in Wasser löst. Der noch warmen Mischung fügt man 70 g Glyzerin zu und erwärmt weiter bis die Mischung gleichmäßig ist. Weiter gibt man 60 g Kokosfettsäuren hinzu und erwärmt solange, bis 0,5 g der Seife in 20 ccm Wasser gelöst (die erhaltene Lösung ist nicht klar) bis 15° mit Phenolphthalein keine Farbenreaktion geben. Diese Seife nennt Verf. *Augenseife* und zwar *Sapo ophthalmicus neutralis* zusammengezogen in *Sapophthalmum*, da sie an erster Stelle zum Gebrauch für die Augen dienen soll.

Verhalten alkalischer Seife in wässriger Lösung, ihre Verträglichkeit mit Medikamenten und ihre Wirkung; von P. Lami⁷.

- | | |
|---|--|
| 1. Apoth.-Ztg. 1904, 263 u. 509. | 2. Amer. Drugg. and Pharm.; |
| d. Pharm. Centralh. 1904, 308. | 3. Journ. de Pharm. d'Anvers 1904, 406; |
| Apoth.-Ztg. 1904, 994. | 4. Pharm. Ztschr. f. Rußl. 1904, 821; Pharm. |
| Ztg. 1904, 960. | 5. Pharm. Ztg. 1904, 126. |
| 1904, No. 51. | 6. Pharm. Weekbl. |
| 7. Bollet. Chimic. Farm. 1904, Jan.; Apoth.-Ztg. 1904, 133. | |

Neue Desinfektionsmittel durch Aufschließung von in Wasser schwer- oder unlöslichen organischen Verbindungen mittels Kaliseife; von Beysen¹. Verf. empfiehlt, Lösungen von in Wasser schwer- oder unlöslichen Desinfektionsmitteln z. B. Thymol, Kreosot, Menthol, Kampher, Paraform u. s. w. unter Verwendung von Kaliseife herzustellen. Als Seifengrundlage eignet sich jede Kaliseife, besonders aber die Kokoseife. Letztere erhält man bequem und schnell durch Zusammenschütteln von 500 g geschmolzenem Kokosöl, 330 g Kalilauge 40° Bé und 200 g Spiritus. Unter Selbsterhitzung tritt alsbald Verseifung ein.

Malzextraktseife; von L. Sarason². Verf. ist es gelungen, durch einen Zusatz von Malzextrakt zur fertigen Grundseife eine sowohl neutrale als vorzüglich und ausgiebig schäumende Seife zu erzeugen, indem er der möglichst neutralen fertigen Grundseife 10 % Malzextrakt beimengt. Es kann das Malzextrakt vorher auch mit wirksamen Arzneistoffen versetzt oder mit Lanolin emulgiert werden. Durch die saure Beschaffenheit des Extraktes wird das etwa überschüssige Alkali der Seife neutralisiert. Erst bei starker Verdünnung mit Wasser erleidet die Malzextraktseife Dissoziation, sodaß Phenolphthaleïn gerötet wird.

Zur Prüfung von Sapo mercurialis unguinosus auf den Quecksilbergehalt übergießt man nach den Helffenberger Annalen 5–10 g Quecksilberseife in einem kleinen gewogenen Becherglase mit ungefährt 30 ccm Alkohol. Unter Umschwenken und gelindem Erwärmen löst man die Seife, läßt recht gut absetzen und gießt vorsichtig von dem Quecksilberschlamm ab. Diese Behandlung wiederholt man mit 30 ccm Äther, gibt nach dem Abgießen des letzteren 1–2 ccm Sol. Stanni chlorati hinzu und erwärmt gelinde. Hierdurch wird ein schnelles und vollständiges Zusammenfließen der Quecksilberkügelchen bewirkt. Hierauf wäscht man mit Wasser und zuletzt mit etwas Alkohol und Äther aus, trocknet bei 30 bis 40° C. und wägt.

Herstellung einer leicht resorbierbaren, salbenförmigen Salicylsäureseife. Salicylsäure zersetzt, wenn man sie einer Kali- oder Natronseife hinzufügt, letztere, indem sich salicylsaures Kali bildet, welches von der Haut nicht aufgenommen wird, und Fettsäure frei wird. Um diese Umsetzung zu verhindern, wird nach vorliegender Erfindung von jeglichem Wassergehalte befreite neutrale oder überfettete Kali- oder Natronseife oder deren Gemenge mit Vaseline innig verrieben und der so erhaltenen Salbe nach etwaigem nochmaligem Erhitzen freie Salicylsäure einverleibt. Infolge des Fehlens jeglichen Wassers kann die Umsetzung nicht eintreten. D. R.-P. 154 548. Dr. R. Reiß, Charlottenburg.³

Darstellung aktiven Sauerstoff entwickelnder Seifen. Man vermischt gewöhnliche Grundseife mit einem Alkali- oder Ammoniumsalz der Überborsäure oder Überkohlsäure entweder im gepulverten

1. Apoth.-Ztg. 1904, 189.

3. Apoth.-Ztg. 1904, 864.

2. Dtsch. Med.-Ztg. 1904, No. 76.

Zustände oder mit glycerinfreien Fettkörpern, wie Lanolin, Walratlösungen, Vaseline oder Paraffin. Man verwendet z. B. 10—20 % Natrium- oder Ammoniumperborat, NaBO_3 , oder Natriumperkarbonat, drei durchaus beständige, sehr sauerstoffhaltige Salze. Die Salze zersetzen sich selbst in Seifenkörpern, welche 20 % Wasser enthalten, nicht. Der Sauerstoff entwickelt sich, auch bei Temperaturen über 40° , erst bei ihrer Auflösung in viel Wasser, also erst beim Gebrauch, langsam und stetig. D. R.-P. No. 149 335 von Prof. H. Gießler und Dr. H. Bauer in Stuttgart¹.

Verfahren zur Darstellung einer Spiritusseife von hohem Schmelzpunkt. D. R.-P. 149 793 von A. Wolff-Breslau. 11,375 Teile wasserfreier Kokosnatronseife werden mit 79,2 Teilen Alkohol und 9,425 Teilen Wasser versetzt. Die erhaltene Masse kann noch mit Marmorstaub etc. versetzt oder mit Karbol, Kresol etc. vermischt werden.²

Zur Lysolanalyse; von C. Arnold und G. Werner³.

Zur Wertbestimmung von Kresolseifenlösungen; von O. Schmatolla⁴.

Zur Prüfung des Liquor Cresoli saponatus empfiehlt Clessler⁵ folgende als Handelsprobe brauchbare Methode: 10 ccm des Liquors werden im graduierten Reagierrohr mit 6 ccm offic. Salzsäure geschüttelt und bis zur völligen Abscheidung der öligen Schicht im Wasserbad erhitzt. Die abgeschiedene ölige Schicht, bestehend aus Fettsäuren und Cresolen, soll bei 15° nicht weniger als 7 ccm betragen. Zur quantitativen Prüfung der Kresolseifenlösung empfiehlt Verf. folgende, den Arbeiten aus dem kaiserl. Gesundheitsamte entnommene Methode: Man verdünnt 20 ccm Kresolseifenlösung mit Wasser, fügt alsdann Methylorange und Schwefelsäure bis zur kräftigen Rotfärbung hinzu. Alsdann wird mit Wasserdampf destilliert. Wenn das Destillat klar geworden ist, wird die Kühlung abgestellt, damit der Dampfstrom alle noch im Kühler verbliebenen Kresoltröpfchen mitreißen kann. Sobald der Dampf aus dem Kühlrohr austritt, wird die Kühlung wieder angestellt und man läßt dann noch etwa 5 Minuten destillieren. Nach Zusatz von Kochsalz zum Destillat wird letzteres mit 100 ccm Äther einmal kräftig durchgeschüttelt. Der Äther wird abdestilliert, und das zurückbleibende Kresol in einem aufrechtstehenden Kolben 40 Minuten lang bei 100° C. getrocknet.

Die Desinfektionskraft des käuflichen Liquor Cresoli saponatus; von H. Übelmesser⁶. Verf. fand bei seinen Untersuchungen, daß die Kresolseifenlösungen des Handels keine gleichmäßigen Präparate sind, sie enthalten oft viel zu wenig Kresol. Verf. empfiehlt daher eine genaue Überwachung des Liquor Cresoli saponatus, dessen Wirkungswert proportional dem Kresolgehalt ist. 5 %ige Kresolseifenlösung ist geeignet, die Hände anzugreifen; zur Hände-

1. Pharm. Ztg. 1904, 345. 2. Apoth.-Ztg. 1904, 226. 3. Ebenda 590. 907. 961. 4. Ebenda 645. 815. 952. 5. Südd. Apoth.-Ztg. 1904, No. 12. 6. Ztschr. f. Bakt. u. Parask. 1904, Abt. I, B. 37, 469.

desinfektion sollten daher nur 2 %ige Lösungen vorgeschrieben werden. Will man ein stärkeres Desinfektionsmittel zur Anwendung bringen, so dürfte sich an Stelle des officinellen Liquors ein solcher empfehlen, der zwei Teile Rohkresol auf ein Teil Kaliseife enthält.

Zur Prüfung der Kreoline des Handels empfiehlt A. Gawalowski¹ die Bestimmung des spezifischen Gewichts, der Reaktion mit Phenolphthalein, des Gehaltes an Wasser, der Phenole und der Harz- und Fettseifen auszuführen. Wasser, Phenole und Seifen ermittelt Verf. auf folgende Weise: In eine gradierte Meßröhre, welche 30 ccm (in $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{10}$ ccm geteilt) abzulesen gestattet, bringt man 10 ccm des Kreolins, füllt 10 ccm einer Chlorcalciumlösung (25 g Calc. chlorat. sicc. in 100 ccm Wasser) hinzu und schüttelt. Hierauf füllt man noch 10 ccm Benzin nach, schüttelt kräftig und läßt, gut verkorkt, $\frac{1}{2}$ —1 Tag stehen. Es sondern sich dabei drei Schichten ab: oben eine tiefbraune Benzinlösung (α), darunter eine lehmiggelbe Breischicht (β) und zu unterst eine ungefärbte Wasserschicht (γ). Die Zunahme der Wasserschicht (γ), von unten nach oben abgelesen, gibt die Kubikzentimeter Wasser in 10 ccm Kreolin an. Die Zunahme der Benzinschicht (α), von oben nach unten abgelesen, gibt die Kubikzentimeter-Menge der Phenole, ebenfalls in 10 ccm Kreolin, an. Einen kleinen Anteil der Schicht (α) befreit man (im Wasserbade) von Benzin und bringt ihn mit Wasserstoff in statu nascendi in Berührung. Nach 12—24 Stunden legt man ein mit Bleiessig befeuchtetes Papier darüber und beobachtet dessen Färbung. Durch Bräunung des Papiere wird das Vorhandensein von sulfonierten Phenolen angezeigt. Um zu entscheiden, ob ein Kreolin mit Alkalifettseife, oder mit Alkaliresinat oder einem Gemisch von beiden hergestellt ist, empfiehlt Verf.² 10 ccm des Kreolins im Scheidetrichter mit 10 ccm Benzin und 10 ccm Wasser auszuschütteln. Nach dem Absetzen zieht man etwa 5 ccm der unteren wässerigen Schicht in ein Reagensglas ab und kocht nach Zusatz von konz. Salpetersäure. Bei Gegenwart von Harzseife tritt ein charakteristischer Harzgeruch (Harzsalpetersäure) auf. War auch Alkaliseife vorhanden, so scheiden sich beim Erkalten die Fettsäuren ölig oder fest aus.

Zur Darstellung von Liquor Formaldehydi saponatus empfiehlt C. Bedall³ folgende Vorschrift: 20 g zweimal destilliertes Olein oder gebleichte Ölsäure des Handels (Bezugsquelle: G. & R. Fritz in Wien) werden mit 10 g Weingeist gemischt. Diese Lösung wird allmählich einer aus 26 g Kalilauge und 44 g Formaldehyd bestehenden Mischung zugefügt und das Ganze darauf mit einem Tropfen Lavendelöl versetzt. Die erhaltene Flüssigkeit mischt sich sowohl mit destilliertem Wasser und Weingeist wie auch mit der drei- bis vierfachen Menge Chloroform. Sie enthält ungefähr 15 % Formaldehyd. Im Gegensatz zum Lysoform hat sie den Vorzug,

1. Ztschr. d. allg. Österr. Apoth.-Ver. 1904, 1003.

2. Ebenda 1165.

3. Apoth.-Ztg. 1904, 153.

stets frisch bereitet werden zu können, während dieses auch bei nicht geöffneten Originalflaschen einen Bodensatz aufweist.

Sirupi.

Als billiger und sicherer Verschluss für Saftgefäße wurde von Wiebelitz¹ ein einfaches Stück Fließpapier empfohlen, welches, wenn der Saft sich abkühlt, fest auf den Flaschenhals aufgepreßt bzw. geklebt wird.

Herstellung von Sirupus Bals. tolutani; von R. R. Snowden². In einer trockenen Flasche schüttelt man 60,0 g granulierten Zucker und 3,75 g Magnesiumkarbonat zusammen, setzt dann 30 ccm Tolu balsamtinktur (aus 1 Teil Tolubalsam und 5 Teilen 94 %igem Weingeist) hinzu, schüttelt einige Zeit, fügt 240 ccm Wasser hinzu, schüttelt so lange, bis sich der Zucker gelöst hat, filtriert durch ein angefeuchtetes Filter, löst in dem Filtrat unter gelindem Erwärmen 360,0 g Zucker und koliert.

Darstellung von Sirupus Ferri jodati. Die vielfach empfohlene Darstellung dieses Sirups mit Hilfe von Glykose, deren reduzierende Eigenschaft die Oxydation des Ferrojodids zu Ferrijodid verhindern soll, ist nach Untersuchungen von Base³ wenig zweckmäßig. Reine Glykose wirkt nämlich auf Eisenoxydsalze nur wenig reduzierend ein, vielmehr ist die reduzierende Wirkung auf Kosten der in unreinen Präparaten enthaltenen geringen Menge von schwefliger Säure und ihrer Verbindungen zu setzen, die ein Farblosbleiben des Jodeisensirups bewirken.

Zur Prüfung des Eisenjodürsirups auf den Eisengehalt empfiehlt Matolcsy⁴ eine Methode, welche er im wesentlichen bereits früher⁵ zur Bestimmung des Eisens in Eisenpräparaten bekannt gegeben hat. Man verdünnt den Sirup etwa mit der 25fachen Menge Wasser. In einer bestimmten Menge fällt man alsdann das Eisen als Sulfid aus und verdünnt das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen. In diesem Filtrat wird der Jodgehalt in der Weise bestimmt, daß man die mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit nach und nach mit soviel Chlorwasser versetzt, bis die anfangs vom ausgeschiedenen Chlor gebräunte Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist. Das überschüssige Chlor entfernt man durch Kohlendioxyd, indem man kleine Kristalle von Kaliumbikarbonat in die angesäuerte Flüssigkeit streut, bis das entwickelte Kohlendioxyd kein Chlor mehr enthält, d. h. bis mit Kaliumjodid und Stärkelösung getränktes Papier nicht mehr gebläut wird. Die bei diesem Verfahren gebildete Jodsäure wird alsdann bestimmt, indem man Kaliumjodid hinzusetzt und das ausgeschiedene Jod alsdann mit $\frac{1}{10}$ N-Thiosulfatlösung. Der Jodgehalt ergibt sich aus der Formel

1. Pharm. Ztg. 1904, 629.

nach Modern Pharmacy 1904, Sept.

Lothringen 1904, 89.

Bericht 1903, 193.

2. San Francisco and Pacific. Drugg.,

3. Journ. der Pharm. von Elsaß-

4. Pharm. Post 1904, No. 1 u. 2.

5. Dies.

$\frac{v \cdot 0,01269}{6}$, wobei v die Anzahl des verbrauchten $\frac{1}{10}$ N-Thiosulfatlösung bedeutet.

Spiritus.

Zur Darstellung von *Spiritus Cochleariae* aus den Samen von *Cochlearia officinalis* verfährt man nach W. Urban¹ bequem nach folgender Methode: 200 g Löffelkrautsamen mit einem durchschnittlichen Gehalt von 0,485 % Butylsenföl und 50 g gepulverter weißer Senf (der bekanntlich kein flüchtiges Senföl bildet) werden mit 1125 g Alkohol 90 %ig und 3 kg Wasser behandelt, wie es das D. A.-B. angibt, und dann 1500 g abdestilliert. Der so gewonnene Spiritus entspricht allen Anforderungen des Arzneibuches.

Suppositoria.

Zur Herstellung von Suppositorien empfiehlt Viktor Rabs² in bezug auf das Ausgießen in Metallformen folgendes Verfahren: Geraspелtes Kakaoöl bringt man in eine passende Ausgußschale, setzt das Heilmittel als feines Pulver, Lösung oder Flüssigkeit zu. Die Wandungen der Schale läßt man von der Flamme bestreichen. Beginnt das Öl an den Rändern zu schmelzen, so rührt man mit dem an der Flamme vorgewärmten Spatel gut durch, bis die Masse einen gleichmäßigen, crèmeartigen, dünnen Brei bildet und gießt in die vorbereiteten Formen, welche man in kaltem Wasser oder durch Wasserumspülung abkühlt. Das Erstarren geht, da die Masse infolge des Vorhandenseins von noch nicht geschmolzenem Kakaoöl sich auf dessen Schmelzpunkt befindet, sehr rasch von statten.

Um Suppositorien rasch erkalten zu lassen, empfiehlt Garin³ Papierformen, die etwas länger als gewöhnlich sind, in einen Topf, gefüllt mit zerkleinertem, kristallisiertem, schwefelsaurem Natrium, einzustellen derart, daß die Papierform das Salz etwa 1 cm überragt. Die Masse wird, wenn sie halb erkaltet ist, in die Formen eingegossen und hierauf mittels eines Trichters zwischen die Formen soviel Wasser gegossen, daß das Salz eine teigige Beschaffenheit erhält, aber nicht flüssig wird. Nach 10 Minuten sind die Suppositorien genügend erkaltet, um abgegeben werden zu können.

Apparate zum Ausgießen von Suppositorien und Vaginalkugeln wurden von der Firma H. Hansen⁴, Kronenapotheke in Würzburg, empfohlen.

Eine Suppositorien-, Vaginal-, Bougie-Presse empfiehlt O. Engler⁵.

1. Arch. d. Pharm. 1908, 691. 2. Apoth.-Ztg. 1904, 215. 3. Rép. de Pharm. 1904, 208. 4. Pharm. Ztg. 1904, 674, Abbild. 5. Apoth.-Ztg. 1904, 347, Abbild.

Tincturae.

Vergleichende Untersuchungen zwischen perkolierten und mazerierten starkwirkenden Tinkturen; von L. Schmitt¹.

Zitronensäure als Klärmittel für gemischte Tinkturen. Beim Zusammenbringen verschiedener Tinkturen erhält man oft trübe Mischungen oder Niederschläge, und es ist vielfach nicht möglich, durch Filtrieren eine klare Flüssigkeit zu gewinnen. In solchen Fällen empfiehlt Badel² der Mischung einige Tropfen einer konzentrierten Lösung von Zitronensäure in Weingeist von 90 % zuzusetzen, es wird dann z. B. in Gemischen aus: 1. Tinctura Hydrastis, Tinct. Hamamel., Tinct. Viburni, 2. Tinctura Coca, Tinct. Cola, 3. Tinctura Rhei, Tinct. Colombo, 4. Tinctura Gentianae, Tinct. Strychni, Tinct. Colombo, Tinct. Chinae, 5. Tinctura Grindeliae, Tinct. Droserae, Tinct. Ipecacuanh. etc. eine Trübung vollkommen vermieden.

Bestimmung des Trockenrückstandes in Tinctura Benzoës composita; von E. Dowzard³. Um einen Verlust an flüchtigen Bestandteilen bei der Bestimmung des Trockenrückstandes in Tinctura Benzoës composita zu vermeiden, empfiehlt Verf. vor dem Eintrocknen einen Zusatz von Magnesiumoxyd zu machen, und zwar soll man 2 ccm der Tinktur in einer flachen Nickelschale mit 0,1 g frisch geglühter Magnesia usta mittels eines Glasstabes, den man mit tariert hat, mischen, dann 15 Minuten unter öfterem Umrühren an der Luft stehen lassen und endlich bei 99–100° C., am besten im Wassertrockenschrank, bis zum konstanten Gewicht trocknen.

Darstellung von gerbstoffreier Tinctura Chinae. Man durchfeuchtet die gepulverte Chinarinde mit einem Gemisch aus 500 ccm Weingeist und 250 ccm Wasser, läßt 24 Stunden stehen und perkoliert 150 ccm ab. Das filtrierte Perkolat vermischt man mit 175 ccm Weingeist, 75 ccm Glyzerin und bis zu 1000 ccm mit einem Gemisch aus 675 ccm Weingeist und 250 ccm Wasser. Dann soll man die Tinktur während 12 Stunden mit 50,0 g Hautpulver schütteln, um sie von Gerbstoff zu befreien, und filtrieren⁴.

Darstellung von Tinctura Digitalis. Um die Digitalistinktur von Gerbstoff zu befreien, soll man dieselbe mit trockenem Hautpulver (2 %) drei Stunden lang schütteln, filtrieren und durch Zusatz von verdünntem Weingeist (48,5 %) zum Filtrat das ursprüngliche Volumen wieder herstellen⁵.

Über den praktischen Wert der Digitalistinktur; von C. Focke⁶. Verf. stellte durch Tierexperimente die vollständige Unzulänglichkeit einer Wertbestimmung auf Grund der Digitoxinbestimmung fest. Ebenso fand Verf., daß Tinkturen aus frischem grünen Kraut unter sich erhebliche Schwankungen ihrer Wirkungsstärke zeigten,

1. Journ. de Pharm. et de Chim. 1904, No. 1, 2, 3 u. 5; Pharm. Ztg. 1904, 102 u. 291.

2. Bull. des scienc. pharmacolog. 1904, II, 165.

3. Chem. and Drugg. 1904, 327.

4. Am. Drugg. and Pharm. Rec. 1904,

II, 114.

5. Apoth.-Ztg. 1904, 700.

6. D. Ärzte-Ztg. 1904, No. 12

u. 13.

besonders aber die Tinkturen aus trocknen Blättern. Mit zunehmendem Alter geht die Wirksamkeit der Tinktur erheblich zurück. Auf Grund seiner Beobachtungen empfiehlt Verf. die obligatorische physiologische Wertprüfung der Digitalistinktur und hält Lichtschutz und jährliche Erneuerung der Tinktur für unumgänglich notwendig.

Außer den bisher in den Handel gebrachten *Tinctura Digitalis* und *Tinctura Strophanti* bringen Caesar und Loretz¹ nunmehr auch solche von C. Focke auf ihren Wirkungswert physiologisch geprüfte in den Handel.

Die physiologisch-chemische Untersuchung von Digitalistinktur (nach der Pharm. Brit. 125:1000 mit 60 %igem Alkohol durch Perkolation bereitet) ergab nach Barger und Shaw², daß die Wirkung des aus der Tinktur isolierten Digitoxins zusammen mit der Wirkung der wasserlöslichen Substanzen (Digitalin u. s. w.) nur halb so stark war, wie diejenige der Tinktur, aus der sie isoliert waren. Dieses Defizit der Wirkung schreiben die Verff. dem Umstande zu, daß bei der Kellerschen Methode, nach welcher das Digitoxin aus der Tinktur gewonnen wurde, mehr als die Hälfte desselben verloren geht, weil es vom Bleiniederschlag eingehüllt auf dem Filter bleibt. Gleichzeitig wurde festgestellt, daß das nach Kellers Methode gewonnene »reine Digitoxin« nur etwa $\frac{2}{3}$ der physiologischen Wirkung des Merckschen kristallisierten Digitoxins zeigt. Die Verff. stimmen der Anschauung zu, daß die Digitoxinbestimmung allein keinen richtigen Wertmesser für Digitalispräparate abgibt, und daß die physiologische Prüfung der einzige zuverlässige Weg zur Wertbestimmung derselben ist.

Tinctura Ferri pomata. Zur Herstellung einer klaren, haltbaren und gleichmäßig zusammengesetzten äpfelsauren Eisentinktur soll man den Saft von noch nicht völlig reifen sauren Äpfeln bis zur Koagulierung der Eiweißstoffe erhitzen, dann absetzen lassen und dekantieren; nun soll man in dieser Flüssigkeit den Säuregehalt bestimmen und dann so weit mit Wasser verdünnen, daß der Säuregehalt = 34 ‰ Äpfelsäure entspricht. Hierauf wird Eisenpulver im Überschuß zugesetzt und so lange erwärmt, bis keine Entwicklung von Wasserstoff mehr stattfindet. Man filtriert, wäscht das Filter mit Wasser nach, bis das ursprüngliche Volumen der Flüssigkeit wieder erreicht ist, und vermischt die klare Flüssigkeit mit der gleichen Gewichtsmenge Malaga. Eine so bereitete Tinktur enthält in 1 kg 17 g Ferromalat und ist vollkommen klar und haltbar³.

Darstellung von Tinctura Opii; von J. Toland⁴. 100,0 g Opiumpulver werden mit 50,0 g Calciumphosphat und einer genügenden Menge heißen Wassers zu einer Paste verarbeitet, zu derselben fügt man eine gleiche Menge feinen scharfen Sandes

1. Caesar u. Loretz, Halle, 1904, Frühjahrsbericht. 2. The British Pharmac. Conference 1904; d. Pharm. Ztg. 1904, 705. 3. Bull. commerc. 1904, 82. 4. Mercks Rep. 1904, Febr.

hinzu und verdampft dann zur Trockne. Die trockene Masse bringt man, mit heißem Wasser durchfeuchtet, in einen Perkolator, läßt 12 Stunden lang stehen, perkoliert mit heißem Wasser, bis man 700 ccm Perkolat erhalten hat. Das Perkolat wird nach dem Erkalten filtriert, auf 500 ccm eingedampft, allmählich mit 500 ccm Weingeist vermischt, filtriert und mit verdünntem Weingeist (48,5 %) auf 1000 ccm gebracht. Eine so dargestellte Opiumtinktur ist fast geruchlos, verursacht keine Übelkeit und setzt auch bei langem Stehen kaum ab.

Darstellung und Prüfung von Tinctura Strophanthi. Um eine fettfreie Tinktur mit hohem Alkaloidgehalt herzustellen, verfährt man nach G. Barbieri¹ folgendermaßen: Man extrahiert die Strophanthussamen mit Äther, bis ein Tropfen des letzteren auf weißem Papier keinen Fettfleck mehr hervorbringt, läßt das Pulver dann unter öfterem Umrühren an der Luft liegen, bis es nicht mehr nach Äther riecht, und mazeriert dann 5 Tage lang mit dem 5fachen Gewicht 90 %ig. Spiritus. Man dekantiert dann, gießt von neuem dieselbe Menge Alkohol auf, mazeriert wieder 5 Tage, gießt ab, koliert, preßt aus und vereinigt die gewonnenen Auszüge, die nach einiger Zeit filtriert werden und, da Strophanthin in Äther unlöslich, dagegen löslich in Spiritus und Wasser ist, eine sehr wirksame Tinktur darstellen. Zur Prüfung auf Strophanthin bezw. auf ihre Identität dampft man nach Verf. 2 ccm der Tinktur bei 50—60° zur Trockne ein, gibt zu dem Rückstand einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, rührt gut um und verdünnt von neuem, wobei die Mischung erst grünblau, dann braun, an der Luft aber schließlich schmutzig grün gefärbt wird.

Unguenta.

Sterile Salben stellt man nach J. W. de Waal² zweckmäßig in der Weise her, daß man in einem weithalsigen Glase das betreffende pulverförmige Arzneimittel mit dem Salbenkörper auf 120° erhitzt, mit einem Kautschukstopfen verschließt, alsdann mindestens eine Stunde auf 120—130° erhitzt und dann, um eine gleichmäßige Salbe zu erzielen, so lange schüttelt, bis ein Auscheiden nicht mehr möglich ist.

Über Fetron-Salben; von O. Liebreich³. Die neue Salbengrundlage, das Fetron, steht nach Verf. in ihren Eigenschaften zwischen Lanolin und Vaseline. Die erstere ist eine resorbierbare, die letztere eine deckende Salbengrundlage. Es hat sich das Bedürfnis herausgestellt, neben diesen beiden wertvollen Vehikeln eine in ihren physikalischen Eigenschaften in der Mitte zwischen beiden erwähnten Körpern liegende Salbengrundlage darzustellen. Eine solche ist das Fetron. Diese enthält nach Verf. 3 % Stearinsäureanilid, das für sich allein seiner Härte wegen nicht benutzt

1. Bollet. chim. Farm. 1904, No. 13; d. Pharm. Ztg. 1904, 650.

2. Pharm. Weekbl. 1904, No. 18.

3. Therap. Monatsh. 1904, 162.

werden kann. Die Salbe wird von der Chemischen Fabrik Hansa in Hemelingen hergestellt.

Zur Charakteristik einer neuen Salbengrundlage: »Fetron« purissimum Liebreich; von O. Kulka¹, sowie von L. Ottemann².

Mitin, eine neue Salbengrundlage, wird nach Jessner³ dargestellt durch Überfettung einer flüssigen Emulsion einer Wollfettemischung, wobei er als serumartige Flüssigkeit Milch oder eine Lösung künstlicher, aus Milch gewonnener Eiweißpräparate benutzte. Die Salbe wird von Krewel & Co., Köln, hergestellt und zwar kommen folgende Präparate in den Handel: *Mitin. purum*, *Mitin. cosmeticum*, *Pasta Mitini* und *Mitin-Hydrargyrum*.

Vasenol, eine neue Grundlage für Salben, Pasten und Injektionsflüssigkeiten wird von der Firma Dr. A. Köpp in Leipzig-Lindenau empfohlen. Vasenol wird erhalten durch Zusammenschmelzen von Vaseline und Paraffinölen mit geringen Mengen von Fettalkoholen z. B. Cetylalkohol oder Cerylalkohol. Vasenol wird nie ranzig und wird von der Haut sehr leicht aufgenommen. Mit wässriger Flüssigkeit läßt sich das Vasenol leicht emulgieren. Als *Vasenum liquidum* kommt eine haltbare, weiße Emulsion von Vasenol mit 33 $\frac{1}{2}$ % Wasser in den Handel⁴.

Als Ursache der *Zerlegung des Jodkaliums durch Fette* nimmt A. Heffter⁵ einen geringen Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd an, der entstanden sein kann durch Einwirkung eines durch Sauerstoffaufnahme der Fette entstandenen Peroxydes auf das in dem Fette enthaltene Wasser.

Zur Untersuchung des Antitussins; von L. Legler⁶. Antitussin ist eine namentlich gegen Hals- und Rachenkrankheiten angewendete Salbe, die als wirksamen Bestandteil Difluordiphenyl enthalten soll. Verf. konnte Fluor in dem Präparat nachweisen.

Ein »idealer« Cold-Cream soll nach folgender Vorschrift gewonnen werden: 375 g weißes Wachs werden in 1440 g Paraffinöl auf dem Wasserbade gelöst, dann wird eine Lösung von 20 g Borax in 720 g Wasser zugesetzt und das Ganze — am besten mit einem Schlagbesen, wie man ihn benutzt, um Eiweiß zu Schaum zu schlagen — bis zum Erkalten gerührt. Zur Parfümierung fügt man dann noch 1,5 g Geraniumöl hinzu⁷.

Bei der Prüfung von Unguentum Hydrargyri cinerum erhält man bei der Bestimmung des Quecksilbergehaltes nach dem D. A.-B. IV einen grauen Schlamm von Quecksilber. Behandelt man denselben mit 1—2 ccm Solut-Stanni chlorati bei gelinder Wärme, so erzielt man ein schnelles und vollständiges Zusammenfließen zu einem Quecksilberkügelchen, welches leicht ausgewaschen werden kann⁸.

Zur Darstellung der gelben Quecksilbersalbe empfahl Knapp⁹,

1. Pharm. Centralh. 1904, 275. 2. Apoth.-Ztg. 1904, 284. 3. Dtsch. med. Wochenschr. 1904, 1886. 4. Apoth.-Ztg. 1904, 786. 5. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1904, 320. 6. Pharm. Centralh. 1904, 581. 7. Am. Drugg. 1904, 167. 8. Helfenbg. Annal. 1903. 9. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1904, 6.

das Wasser des frisch gefällten Quecksilberoxydes durch 90 %igen Weingeist zu verdrängen, alsdann mit Ätherweingeist und hierauf mit Äther nachzuwaschen. Der ätherhaltige Niederschlag soll alsdann mit weißer amerikanischer Vaseline vermischt und, um den Äther zu verjagen, die Mischung leicht erwärmt werden. Diese Methode hält F. Schanz¹ für nicht nur unnötig, sondern auch schädlich, da einmal durch den Alkohol leicht das Quecksilberoxyd verändert werden kann, andererseits der Äther aus der fertigen Salbe durchaus nicht so leicht vollständig durch gelindes Erwärmen entfernt werden kann.

Über die Unverträglichkeit von Vaseline mit Perubalsam; von J. Mindes².

Vina.

Extractum Chinæ fluidum pro Vino; von Konstantin Kollo³. Zur Herstellung eines alkaloid- und extraktivstoffreichen Chinawines, der klar und bei entsprechender Aufbewahrung auch haltbar ist, verfährt man nach Verf. folgendermaßen: 100 Teile grobgepulverte Chinarinde befeuchtet man gleichmäßig mit 50 % ihres Gewichtes einer Mischung, bestehend aus je 100 Teilen Glycerin und Weingeist, 30 Teilen 25 %iger Salzsäure und 70 Teilen Wasser, packt in einen Perkolator, verschließt diesen und mazeriert 36 Stunden. Hierauf erschöpft man vollständig mit verdünntem Weingeist (69 Vol.-%), sammelt 80 Teile Vorlauf, verdampft den Nachlauf auf 20 Teile, die man zu dem Vorlauf mischt, so daß man 100 Teile Extrakt erhält. Das Extrakt muß nun vom Gerbstoff befreit werden. Letzteren bestimmt man zunächst nach Thoms, indem 10 g des Fluidextraktes auf dem Wasserbade bis zur Hälfte verdampft werden, um den Alkohol zu verjagen. Dann ersetzt man das Verdampfte durch destilliertes Wasser und scheidet den Gerbstoff nebst Extraktivstoffen durch Zugabe von 20 g kristallisierten Ammoniumsulfats ab. Die Fällung sammelt man auf dem Filter, wäscht mit gesättigter wässriger Ammoniumsulfatlösung aus und kocht das Filter samt dem darin befindlichen Niederschlag in einem Becherglase mit konzentriertem Weingeist einige Male aus. Die gesammelten und filtrierten alkoholischen Gerbstofflösungen dunstet man auf dem Wasserbade ab, trocknet den Rückstand bis zur Gewichtskonstanz bei 100° und wägt. Nun scheidet man in dem Extrakt den Gerbstoff mittels feuchten Eisenoxydhydrats ab. Zu diesem Zwecke stellt man die dem gefundenen Gerbstoffgehalt entsprechende Menge Eisenhydroxyd dar, preßt dieses so lange ab, bis es brüchig wird, gibt das Fluidextrakt in ein Glasgefäß, fügt das Eisenhydroxyd hinzu, verteilt es mit einem Glasstabe und läßt unter öfterem Umrühren 12 Stunden stehen und hierauf 12 Stunden ruhen, um das gebildete Eisentannat absetzen zu lassen. Man fil-

1. Ztschr. f. Augenheilk. 1904, 529.

2. Pharm. Ztg. 1904, 177.

3. Pharm. Post 1904, 61.

triert hierauf, ohne den Niederschlag aufzurühren, bringt diesen zuletzt auch auf das Filter, filtriert gesondert, und vereinigt mit dem ersten Filtrat. Das Extrakt ist nun gebrauchsfertig, d. h. detannisiert. Zur Bereitung von Chinawein mischt man 50 g des Fluidextraktes mit 950 g Malagawein und erhält ein vollständig klares Präparat, das auch bei sehr langer Aufbewahrung klar und gehaltreich bleibt. Hierzu bemerkten G. Hell & Cie.¹, daß zwar nach dieser Methode ein klarer und haltbarer Wein erhalten werden könnte, einem solchen Produkte käme aber nicht mehr die Bezeichnung Chinawein zu.

Verbandstoffe.

Über neuere Verbandmittel; von P. Zelis².

Die Darstellung und Prüfung von Formalinverbandstoffen; von P. Zelis³.

Vioform, Loretin und andere Chinolinderivate in ihren Beziehungen zu den Verbandstoffen; von Helfritz⁴.

Suprarenin-Verbandstoffe. Zur Verwendung des Suprarenin und Adrenalin bei Blutungen empfiehlt Benno Müller⁵ die Herstellung von trockenen sterilen Verbandstoffen, die mit denselben durchtränkt sind, ohne daß das Suprarenin bezw. Adrenalin an seiner Wirksamkeit eingebüßt hat. Bisher war dies nicht möglich, doch ist es in neuerer Zeit der Firma Max Arnold in Chemnitz gelungen, ein Verfahren ausfindig zu machen, mittels dessen es gelingt, einen genügenden Prozentsatz Suprarenin in den Gazen u. dergl. unzersetzt zu erhalten. Die damit getränkte Gaze enthält $\frac{1}{2}$ bzw. 1 % Suprarenin, die Watte 0,1 % und die fertigen Tupfer (Tampons) bestehen aus beiden, so daß die äußere Umhüllung $\frac{1}{2}$ oder 1 und das Innere 0,1 % Suprarenin enthält. Das noch unbekannte Herstellungsverfahren ist zum Patent angemeldet worden.

Zur Sterilisation chirurgischer Seide benutzt J. Ausin⁶ die Diffusionsströme, welche beim Mischen von Wasser und Alkohol entstehen. Die in lose Strähne abgewickelte Seide wird 30 Minuten in 95 %igem Alkohol ausgekocht und in Glasgefäßen lose bedeckt aufbewahrt. Vor der Operation wird die getrocknete Seide 20 Minuten in destilliertem Wasser gekocht, dann 5 Minuten in Alkohol, wieder 5 Minuten in Wasser und schließlich 20 Minuten in Alkohol weiter gekocht. Aus dem Alkohol wird die Seide noch warm zur Naht benutzt. Der Rest wird dann wieder getrocknet und kann wiederholt, mindestens 6 mal, der gleichen Behandlung unterworfen werden, ohne daß die Zugfestigkeit beeinträchtigt wird.

Über Jod-Katgut; von H. Fuchs⁷. Zur Sterilisierung empfiehlt Verf. das Verfahren von Claudius anzuwenden, nämlich

1. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1904, 228. 2. Pharm. Ztg. 1904, 998, 1010, 1081. 3. Ebenda 617. 4. Apoth.-Ztg. 1904, 917 u. 928. 5. Wien. klin. Wochenschr. 1904, 681. 6. Therap. Monatsh. 1904, No. 3. 7. Münch. med. Wochenschr. 1904, 1299.

das Rohkatgut auf Glasplatten oder Glasspulen aufzuwickeln und in eine Lösung von Kal. jodat. 1,0 Jod. pur. 1,0 Aqu. dest. ad. 100,0 zu legen, aus der es nach 8 Tagen keimfrei entnommen werden kann. Man erhält so einfach und billig ein zuverlässig keimfreies Präparat von großer Zugfestigkeit.

Die Beinsehnern der Kranich- und Reiherspezies wurden von F. Kieffer¹ als Ersatz für Katgut empfohlen. Die langgestreckten Sehnern lassen sich in ähnlicher Weise wie Katgut mit Jodlösung sterilisieren und ihre Prüfung auf Tragkraft und Festigkeit ergab, daß sie dem Katgut in keiner Weise nachstehen. Die damit genähten Wunden heilten prompt.

1. Journ. of the Amer. Med. Assoc. 1904, 1519.

V. Medizinische Chemie.

Vereinbarung, betreffend Harnuntersuchung. Eine Kommission des Vereins Schweiz. analytischer Chemiker macht zur Vereinbarung über Harnuntersuchungen folgende Vorschläge: Es ist wünschenswert, daß dem Chemiker vom behandelnden Arzte stets mitgeteilt werde, welche Prüfungen und Bestimmungen vorzunehmen sind. Gleichzeitig soll, wenn möglich, die 24 stündige Harnmenge angegeben werden. Wird, was wünschenswert ist, die gesamte 24 stündige Menge oder eine Durchschnittsprobe derselben eingesandt, so ist vorherige Konservierung mit Chloroform (auf 1 l Harn 2,5 ccm Chloroform) zu empfehlen. Wenn kein bestimmter Auftrag vorliegt, so ist die Untersuchung in folgendem Umfange vorzunehmen: 1. Stets auszuführende Prüfungen und Bestimmungen. A. Sinnesprüfung: Farbe, Geruch, Konsistenz, Trübung, Sediment. B. Chemische und physikalische Prüfung: Spez. Gew., Reaktion, Prüfung auf Eiweiß, Zucker, Indikan, Gallenfarbstoffe und, wenn Trübung oder Sediment vorhanden, mikroskopische Untersuchung. 2. Nebenher auszuführende Prüfungen und Bestimmungen: Bestimmung von Eiweißstoffen, Zucker, Harnstoff, Harnsäure, der Acidität, des Trockenrückstandes, der Mineralstoffe, von Kalk und Magnesia, der Phosphate, der Chloride, der Schwefelsäure, der gepaarten Schwefelsäuren und einzelner Zuckerarten; ferner Prüfung auf einzelne Eiweißstoffe (Pepton, Albumosen), Aceton, Acetessigsäure, sowie auf Indol, Indoxyl, Kreatinin u. s. w.¹

Zu den Vereinbarungen über Harnuntersuchungen bemerkte P. Probst², daß es vielfach nicht angebracht ist, wenn der Morgenharn mit dem Urin des ganzen Tages gemischt zur Untersuchung gegeben wird. Es kommt oft vor, daß bei Prüfungen auf etwa vorhandenen Eiweißgehalt des Urins nur die getrennte Analyse des Morgen- und Abendharns einen richtigen Aufschluß über den Verlauf der Krankheit gibt, so z. B. bei cyklischer Nephritis.

Kieselguhr als Klärungs- und Fällungsmittel in der Harnanalyse wurde wiederholt von Schweissinger³ empfohlen. Bak-

1. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1904, 526. 2. Ebenda. 555. 3. Münch. med. Wochenschr. 1904, No. 26; d. Pharm. Ztg. 1904, 659.

terientrübe Harne bekommt man mit sehr geringen Mengen Kieselguhr (weiße, kalzierte Ware, Terra silicea) sofort völlig klar. Kieselguhr reagiert zwar sauer und fällt etwas Eiweiß, man kann sich jedoch dadurch vor Irrtümern und Nachteilen schützen, daß man sehr geringe Mengen (einige Zentigramme) Kieselguhr für größere Harnmengen (100 g) verwendet. Durch Kieselguhr filtrierte Harnproben halten sich mit einem Körnchen Thymol versetzt meist jahrelang. Man kann Kieselguhr auch zur Abtrennung von Farbstoffen, besonders von Anilinfarbstoffen aus Harn verwenden. Die Farbstoffe werden darauf niedergeschlagen, können gewaschen und sodann mit Alkohol ausgezogen werden.

Formaldehydlösung zur Harn-Konservierung. Nachdem schon Jaffé¹ seine diesbezüglichen Bedenken und Zweifel geltend gemacht hatte, stellt auch C. Stryzowsk² seine Versuchsergebnisse zusammen, die sich mit den Jafféschen Erfahrungen decken.

Über die Anwendung der Kapillaranalyse bei Harnuntersuchungen; von Goppelsröder³. Verf. zeigte, gestützt auf eine systematische Untersuchung von über 500 Harnproben von 178 Kranken in 86 Krankheitsfällen, an welchen Stellen sich die Bestandteile in den Harnkapillarstreifen beim Versuche festsetzen, sowie deren Nachweis auf den Kapillarstreifen und bewies, daß mit Hilfe von Reagentien, mit welchen die Kapillarzonen betupft oder in welche die Streifen getaucht werden, geringste Spuren physiologisch oder pathologisch auftretender Körper nachgewiesen werden können.

Über einige Methoden zur Bestimmung der Harnacidität; von M. Varanini⁴. Verf. unternahm zahlreiche vergleichende Untersuchungen zur Bestimmung der Harnacidität. Verf. ist der Ansicht, daß von allen Methoden zweifellos die direkte die beste ist, und sich am leichtesten ausführen läßt.

Die Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsbestimmung des Harns in einigen pharmakologischen Ergebnissen; von H. Dreser⁵.

Über die Anwesenheit von Nitriten im Harn und ihre Bedeutung für die qualitative und quantitative Harnuntersuchung; von F. A. Steensma⁶. Wenn im frisch gelassenen Harn Nitrite enthalten sind, können dieselben ihre Entstehung Gärungsprozessen in der Blase oder der Niere verdanken, sie können jedoch auch im Darms gebildet worden sein. Bei der Prüfung des Harns auf Indoxylverbindungen soll man die eventuell anwesenden Nitrite vorher entfernen. Die Anwesenheit von Nitriten im Harne kann zur Folge haben, daß der Harn mit starken Mineralsäuren rot gefärbt wird. In jedem Harn ist in größerer oder geringerer Menge der Mutterstoff eines roten Farbstoffes enthalten. Dieser rote Farb-

1. Dies. Bericht 1902, 469.

3. Ztschr. f. angew. Chem. 1904, 593.

2. Therap. Monatsh. 1904, No. 5.

4. Rendiconti dell' Assoc. Med.-Chirurg. di Parma 1904, No. 3.

5. Vortrag, geh. in der Deutschen Bunsengesellschaft 1904, Apoth.-Ztg. 1904, 357.

6. Nederl. Tydschr. van Geneesk. Bd. II, 425; d. Biochem. Centralbl. 1904, 149.

stoff, welcher vielleicht identisch ist mit dem als Skatolrot beschriebenen Farbstoffe, wird unter der Einwirkung von Nitriten und Mineralsäuren frei. Der blaue Farbenwechsel, welcher im Jodide enthaltenden Harn auftritt, nach Hinzufügung von Schwefelsäure und Stärkelösung, ist nicht Jodaten, sondern Nitriten zuzuschreiben. Wenn bei einer Darmkrankheit zugleich Cyanose besteht, welche durch Methämoglobinämie erklärt werden kann, soll man an eine infolge der Darmerkrankung erhaltene Nitritintoxikation denken.

Zur Zerstörung der organischen Substanz im Harn mit Hilfe von Kaliumchlorat und Salzsäure hat sich A. Sonnié¹ bei Gelegenheit von Quecksilberbestimmungen folgender Methode bedient: Der filtrierte Harn (etwa 1500—1800 ccm) wird in einen Kolben von 2½—3 Liter Inhalt gegeben und 90—100 ccm Salzsäure (1,17 spez. Gewicht) zugefügt. Dann setzt man einen doppelt durchbohrten Kork auf, dessen eine Bohrung eine Röhre mit einem Kölbchen (a) trägt, in dem 22—25 g Kaliumchlorat enthalten sind. Durch die andere Öffnung steckt man eine Vorstoßröhre eines Rückflußkühlers. Den Kolben setzt man in ein Wasserbad und erhitzt langsam bis zum Kochen des Wassers. Ist dieser Punkt erreicht, so gibt man in kleinen Portionen das Kaliumchlorat durch die Röhre in den salzsäurehaltigen Harn, indem man das Kölbchen (a) vertikal stellt und ein wenig schüttelt. Man verteilt so die ganze Menge des Kaliumchlorats auf mindestens eine Stunde, wobei das Wasser immer im Kochen gehalten werden muß. In 1—1½ Stunden ist der Harn entfärbt, doch läßt man im ganzen das Chlor 7—8 Stunden einwirken. Erst dann stellt man das Feuer ab, entfernt das Kölbchen (a), verbindet die Röhre mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat und leitet durch den noch warmen Harn 10 Minuten lang einen lebhaften Kohlensäurestrom, bis alles Chlor verjagt ist.

Zum Nachweise und zur Bestimmung des Quecksilbers in ganz geringen Mengen empfiehlt C. Zenghelis² folgendes Verfahren: Man legt in 200—300 ccm der zu untersuchenden, mit wenigen Tropfen Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit eine aus mittelstarkem Platin- und Kupferdraht von 20 cm Länge hergestellte Spirale, läßt 12 Stunden stehen, wäscht die Spirale mit sehr verdünnter Natronlauge, Wasser, Alkohol und Äther ab, wischt sie mit Filtrierpapier ab und trocknet sie vollständig über Schwefelsäure. Dann wird die Spirale in ein Probierrohr von 10 mm Weite und 7—10 cm Höhe gebracht, 1½—2 cm über ihr ein Ring aus einer Lösung von 1 g Jod in 4 ccm absolut wasserfreien Äthers gezogen und die Spirale vorsichtig in horizontaler Lage erhitzt. Bei Anwesenheit von Quecksilber bilden sich auf dem Ringe Kristalle von rotem und gelbem Quecksilberjodid. Zum Gelingen ist vollständige Wasserfreiheit des Rohres und der Jodlösung erforderlich. Es lassen sich so noch 0,02 mg Quecksilber in 200—300 ccm Harn

1. Bull. des scienc. pharm. 1904, No. 11; d. Pharm. Ztg. 1905, 99.

2. Ztschr. f. anal. Chem. 1904, 544.

nachweisen. Schneller kann man arbeiten, wenn man eine Goldspirale als Kathode und einen Strom von 3—4 Meidinger-Elementen bei 40—50° C. während 30 Minuten einwirken läßt. Ist die Menge des Harns zu groß, so erwärmt man ihn eine Viertelstunde lang mit überschüssiger Natronlauge und einem kleinen Zusatz von reduzierendem Zucker bis zum Sieden, löst den entstehenden Phosphatniederschlag in verdünnter Salzsäure und verfährt wie vorher. Auf diese Weise kann man auch das Quecksilber quantitativ bestimmen, wenn man den Phosphatniederschlag in einer ganz geringen Menge Salpetersäure löst und die Flüssigkeit bei 40—50° C. während 45—60 Minuten mit einem Strome von 4 trockenen oder Meidinger-Elementen elektrolysiert und als Kathode gewogenes Platinblech benutzt. Dasselbe wird mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, 2—3 Stunden über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Für sehr geringe Mengen Quecksilber empfiehlt E. Jaenecke¹ die Anwendung der Nernst-Wage bei der Wägung des Quecksilbers. Es kann durch diese Wage noch 0,01 mg Quecksilber gewogen werden.

Über das Vorkommen von Aminosäuren im Harn, vorzugsweise bei Gicht; von Alex. Ignatowski². Der normale menschliche Harn enthält höchstens Spuren von Aminosäuren; auch nach subkutaner Einverleibung von 6 g Glykokoll sind, wie Verf. zeigt, keine Aminosäuren im Harn nachweisbar. Beträchtliche Mengen von Aminosäuren wurden jedoch im Harn gefunden: 1. bei der Gicht. Im Harn von 7 Gichtkranken wurde regelmäßig Glykokoll gefunden, in 3 von diesen Fällen daneben auch andere Aminosäuren, wahrscheinlich Leucin und Asparaginsäure; 2. bei Pneumonie, besonders zur Zeit der Krise, und 3. bei Leukämie.

Über den Nachweis von Aminosäuren im Harn; von E. Abderhalden und L. F. Barker³. Mit β -Naphthalinsulfochlorid gelingt es, in pathologischen Harnen selbst kleinere Mengen von Aminosäuren nachzuweisen. Die Methode versagt aber, wenn eine größere Zahl verschiedener Aminosäuren in geringen Mengen vorhanden sind. In diesen Fällen ist eine Übertragung der Fischerschen Veresterungsmethode von großem Vorteil. Es gelang mit ihrer Hilfe, aus Harn von jungen mit Phosphor vergifteten Hunden Glykokoll und Leucin direkt nachzuweisen, ferner wurde Phenylalanin durch den Nachweis des Phenylacetaldehydgeruches festgestellt. Neben Leucin war noch eine süß schmeckende, in absolutem Alkohol unlösliche Aminosäure vorhanden. Ihre Menge gestattete eine Identifizierung nicht. Es dürfte vorteilhaft sein, den Harn in großer Verdünnung vor der Veresterung mit Phosphorwolframsäure zu fällen, um so die Diaminosäuren und etwa vorhandene höhere Komplexe getrennt zu bestimmen. Um die großen, störenden Salzmenge bei der Ausätherung der Ester zu umgehen, ist es vorzu-

1. Ztschr. f. anal. Chem. 1904, 547.
1904, Bd. 42, 371.

2. Ztschr. f. physiol. Chem.
3. Ebenda 524.

ziehen, die salzsauren Ester zunächst in einem Äther-Alkoholgemisch aufzunehmen, und dann mit Alkali in Freiheit zu setzen.

Ein einfaches Verfahren zum Nachweis von Blut im Harn; von Sabrazés¹. Nach den Angaben des Verf.s zeigt ein normaler, sauer reagierender Harn beim Versetzen mit einigen Tropfen Wasserstoffperoxydlösung nur eine geringe Sauerstoffentwicklung, bei alkalischen oder neutralen Harnen tritt eine lebhaftere Gasentwicklung ein, ebenso bei diabetischen und eiweißhaltigen Harnen. Harne, in welchen Gallenbestandteile vorhanden sind, schäumen mit Wasserstoffperoxyd nur wenig. Harne, die Blut — auch in der geringsten Menge — enthalten, geben unter starkem Schäumen eine starke, lange andauernde Gasentwicklung, wenn man 10 ccm Harn mit 10 Tropfen einer 12 Vol.-% enthaltenden Wasserstoffperoxydlösung in einem Reagensglase zusammenbringt.

Einfache Ausführung der Diazoreaktion; von Bondi². Ein kleiner Tropfen Harn wird mittels eines Glasstabes auf zwei übereinander gelegte Filtrierpapierstreifen gebracht; in gleicher Weise gibt man auf die feuchte Stelle etwas Ammoniak. Nach Reinigung des Glasstabes benetzt man das untere Ende mit wenig Natriumnitrit und gibt nun, indem man ihn horizontal hält, oberhalb des mit Nitrit befeuchteten Endes ein Tröpfchen Sulfanilsäure, das sich bei senkrechtem Halten des Glasstabes mit der Nitritlösung mischt. Umkreist man darauf die feuchte Stelle auf dem Papier mit der entstandenen Diazobenzolsulfosäure, so entsteht bei Harnen, die positive Diazoreaktion geben, ein deutlich roter Fleck; bei negativem Ausfall der Reaktion erhält man nur eine schwach gelbliche Färbung. Die Natriumnitritlösung ist 0,05 %ig, die Sulfanilsäure hat die gewöhnliche Konzentration: Acidum sulfanilicum 2, Acidum hydrochloricum conc. 50, Aq. dest. 1000.

Ehrlichs neue Farbenreaktion. Bei Anwesenheit von Urobilinogen färbt sich der Harn, der mit einer Lösung von Dimethylaminbenzaldehyd versetzt ist, nach Ehrlich³ rot. Galle gibt mit der Aldehydlösung gleichfalls Rotfärbung, weil sie Urobilinogen enthält. Wenn nun die Reaktion im Gelbsuchts-Harn fehlt, so ist dies ein Zeichen von vollkommenem Verschlusse der Gallengänge. Die Reaktion des Kotes mit der Aldehydlösung ist auf die Gegenwart von Indol, Skatol und Urobilinogen zurückzuführen. Das Hämopyrrol, welches nach Nencki und Zaleski allen Blutfarbstoffen zu Grunde liegt, gibt die Reaktion ebenfalls. Die Eiweißkörper, mit Ausnahme des Leims, zeigen mit der Ehrlichschen Aldehydlösung und konzentrierter Schwefelsäure eine violettrote Färbung, welche auf der indolbildenden Gruppe im Eiweißmolekül beruht. Somit ist die Ehrlichsche Aldehydlösung ein Reagens auf Pyrrolabkömmlinge verschiedener Art. Auch die Rotfärbung, welche die Acetylglykosamine nach Alkalibehandlung mit der Aldehyd-

1. Gazette hebdomadaire de médecine et de chirurgie, Bordeaux 1904, No. 33.

2. Centralblatt für innere Medizin 1904, No. 10; d. Ther. Monatsh. 1904, 494.

3. Wien. klin. Wochenschrift 1904, 581.

lösung geben, ist vermutlich durch die Bildung von Pyrrolringen bedingt.

Die Ehrlichsche Diazoreaktion wird von G. Giese¹ zur Untersuchung des Harnes von Typhus- und Tuberkulose-Verdächtigen benutzt. Zu diesem Zweck werden 10 ccm Harn mit 10 ccm Ehrlichs Reagens und 2,5 ccm Ammoniak (0,960) versetzt. Normaler Harn wird dunkelgelb gefärbt und nimmt bald eine bordeauxrote Farbe an. Phosphatniederschlag erhält in der oberen Schicht eine rote Färbung. Harn von Schwindstüchtigen bzw. Typhuskranken färbt sich karmin- bis scharlachrot und gibt einen violetten oder grünen Niederschlag. Gleichzeitig ist auf den durch Schütteln entstehenden Schaum zu achten. Derselbe ist gelblichweiß (eigellb, orange) wenn normaler Harn vorliegt, rotorange bei verdächtigem Harn und karminrot bis scharlachrot wenn Harn von Kranken vorliegt. Zum besseren Erkennen des Farbenumschlages und des Farbentones verwende man nebenbei das verdünnte Reagens (1 g Sulfanilsäure, 15 ccm Salzsäure, 0,1 g Natriumnitrit und Wasser zu 1 l). Die Körper, welche diese Dunkelrotfärbung und den grünen bzw. violetten Niederschlag hervorrufen, sind noch nicht bekannt, doch sind es sicher Stoffwechselprodukte der betreffenden Bakterien. Zum vollständigen Nachweis bedarf es jedoch noch der besonderen bakteriologischen Untersuchung und nebenbei der Gruber-Vitalischen Agglutininreaktion.

Das spezifische Gewicht des Harneiweiß bestimmte K. Kollo². Er fand dasselbe zu 1,145 (abgerundet). Nach F. Sengewitz³ hat sich bei der Berechnung ein Fehler eingeschlichen, es ergibt sich bei richtiger Berechnung für Harneiweiß das spezifische Gewicht 1,408.

Verfahren zur raschen Ermittlung des Eiweißgehaltes von Flüssigkeiten, insbesondere des Harns. Die durch das Ausfällen des Eiweißes in der Wärme getrübbte Lösung wird zum Zwecke schnelleren Absetzens des Niederschlages einer plötzlichen Abkühlung unterworfen. Bisher dauerte es 12–16 Stunden, bis der Niederschlag sich vollständig am Boden des Albuminometers gesammelt hatte, nach diesem neuen Verfahren sind nur wenige Minuten erforderlich. D. R.-P. 147912. Dr. A. Kwilecki, Breslau⁴.

Zum Nachweis von Eiweiß im Harn empfiehlt E. Dufau⁵ neben der Hellerschen Salpetersäureschichtprobe zur Bestätigung noch die bekannte Kochprobe, doch muß der unter Umständen schädliche Einfluß überschüssiger Säure vermieden werden. Da diese nur den Ausfall von Phosphaten hindern soll, so benutzt Verf., nachdem er sich von der sauren Reaktion der Harne überzeugt hat, an Stelle von Säure einen Zusatz von $\frac{1}{10}$ ccm Citratlösung, welche 250 g Natriumcitrat und 50 g 90 %igen Alkohol in 1 l enthält.

1. Pharm. Ztg. 1904, 598. 2. Pharm. Centralh. 1904, 799.

3. Ebenda 861. 4. Apoth.-Ztg. 1904, 315.

5. Nouv. Reméd. 1904, No. 7; d. Pharm. Ztg. 1904, 385.

Das Vortäuschen von Eiweißspuren durch die Ferrocyankaliumprobe störende Substanzen, namentlich bei der Klärung trüber Körperflüssigkeiten; von B. Bardach¹. Die bei Eiweißbestimmungen verwendete Ammonsulfatlösung täuscht oft Eiweißspuren in dem Filtrate vor, obgleich nur Albumosen und Peptone vorhanden sind. Man darf nur ein durchaus reines Ammonsalz verwenden. Nach Filtration trüber Flüssigkeiten durch Kieselguhr tritt oft im Filtrate eine positive Ferrocyankaliumreaktion ein, die durch Spuren von Eisen aus dem Kieselguhr hervorgerufen wird; das gleiche ist der Fall bei der Filtration durch gewöhnliche Papierfilter, die fast immer Eisen enthalten.

Salicylsulfonsäure als Reagens auf Eiweiß. C. Murray² empfiehlt — wie bereits vor ihm Mac William — die Salicylsulfonsäure zum Nachweis von Eiweiß im Harn. Fügt man zu 12—15 ccm Harn einige Tropfen einer gesättigten Salicylsulfonsäurelösung hinzu, so erhält man bei Gegenwart von Eiweiß einen Niederschlag, der beim Erhitzen nicht verschwindet. Sind nur Albumosen vorhanden, so klärt sich die Mischung beim Erwärmen, während beim Erkalten wieder eine Trübung eintritt. Die Reaktion kann auch in der Weise ausgeführt werden, daß man einige Kristalle des Reagens mit dem Harn erwärmt. Bei Abwesenheit von Eiweiß entsteht eine klare Lösung. Die Reaktion soll sehr empfindlich sein.

Über die Eiweißkörper des Urins bei Nierenkranken und Gesunden, mit besonderer Berücksichtigung des durch Essigsäure fällbaren Eiweißkörpers; von A. Calvo³. Bei jedem eiweißhaltigen Harn ist durch bestimmte Verdünnung und entsprechenden Zusatz von Essigsäure ein Eiweißkörper ausfällbar, dessen Menge sehr verschieden ist; manchmal findet man bei reichlichem Eiweißgehalt nur eine ganz schwache Essigsäurereaktion. Meistens handelt es sich dabei vorwiegend um Euglobulin, daneben auch Pseudoglobulin und Serumalbumin; letztere können in manchen Fällen in den Vordergrund treten. Ob dabei immer Mörnersche Eiweißverbindungen in Frage kommen, oder ob Euglobulin als solches im Harn durch Essigsäure ausgefällt werden kann, ist noch nicht sicher; letzteres ist aber wahrscheinlich. Nach der Dialyse kann man in jedem normalen, im gewöhnlichen Sinne nicht eiweißhaltigen Harn einen durch Essigsäure fällbaren Eiweißkörper nachweisen, der vorwiegend aus Euglobulin (und Fibrinogen) besteht.

Über Harneiweiße. Die durch die kranke Niere ausgeschiedenen Eiweißkörper sind Albumine und Globuline und identisch mit dem Serumalbumin und Serumglobulin des Blutes. Ein dritter Eiweißkörper, das Fibrinogen, wird nur in den seltensten Fällen bei Nieren-Albuminurie ausgeschieden. Aber im Harn durch Essigsäure ausfällbar ist noch ein vierter Eiweißkörper, der als Nukleo-

1. Centralbl. f. innere Med. 1904, No. 42; d. Münch. med. Wochenschr. 1904, 2057. 2. Brit. Med. Journ. 1904, 883. 3. Münch. med. Wochenschr. 1904, 486.

albumin angesprochen wurde. A. Oswald¹ hat nun diesen Eiweißkörper bei regelmäßig wiederkehrender (cyklischer) Albuminurie einer genauen Untersuchung unterzogen; nur die zwischen 28- und 36 %iger Ammoniumsulfatsättigung ausfallende »Euglobulinfraktion« hatte die Eigenschaft der Fällbarkeit durch Essigsäure. Bei Scharlachnierenentzündungen war dort, wo Essigsäure einen Niederschlag erzeugte, auch die Euglobulin- (und Fibrinoglobulin-) Fraktion vertreten und fehlte da, wo kein Niederschlag entstand. Während das Nukleoalbumin im Eiweißharn gelegnet und von Staehelin, Joachim und Matsumoto für Globulin erklärt wurde, ist neuerdings von Rostoski und Matsumoto im Essigsäureniederschlag des Eiweißharns neben Eu- und Fibrinoglobulin das Nukleoalbumin wirklich noch, wenn auch in sehr geringen Mengen, gefunden worden. Oswald konnte schließlich aus normalen menschlichen Nieren ein Albumin, mit 0,2 % Phosphor darstellen, sodaß also neben dem Nukleoalbumin von Matsumoto noch ein zweiter phosphorhaltiger Eiweißkörper in der Niere vorkommt.

Für den Nachweis und die Bestimmung von Eiweiß im Harn brachte H. Bellocq² folgendes Verfahren in Vorschlag: In einen 300 ccm-Kolben gibt man zu 100 ccm des klaren Harns 1 g Calciumacetat, macht ammoniakalisch und kocht über kleiner Flamme unter beständigem Schwenken so lange, bis sich nur noch ein leichter Schaum bildet, der bei Herunternahme des Kolbens vom Feuer sofort wieder verschwindet. Erst dann ist alles Eiweiß wirklich geronnen. Man filtriert den Niederschlag von Ca-Phosphat, -Urat, -Oxalat und Eiweiß, spritzt ihn ohne Auswaschen in ein Glasrohr von etwa 40 ccm Inhalt und gibt 3 ccm Salpetersäure zu, wodurch sich das Phosphat und Oxalat löst, das Urat unter Rötung zersetzt wird, und nur Eiweiß unlöslich bleibt. Sobald nach etwa $\frac{1}{3}$ Stunde die Rötung verschwunden ist, setzt man starken Alkohol zu. Je nach der Menge des vorhandenen Eiweißes trübt sich die Flüssigkeit, das Eiweiß sammelt sich schnell zu Flocken, die man abfiltriert, mit Alkohol, der durch Salpetersäure angesäuert ist, auswäscht, trocknet und wägt. Der Niederschlag ist nicht hygroskopisch.

Eiweißbestimmung im Harn. 5 ccm Harn versetzt man mit 6 ccm einer 5 %igen Kaliumjodidlösung und 1 Tropfen Essigsäure; zu dieser Mischung läßt man aus einer Bürette so viel von einer 1 %igen Sublimatlösung hinzufießen, bis in der Mischung eine gelbrote Färbung bestehen bleibt. Die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter weniger 1, multipliziert mit 0,0245, soll die Menge des vorhandenen Eiweißes angeben³.

Eine neue Methode zur quantitativen Eiweißbestimmung; von E. Reiss⁴. Verf. bestimmte den Eiweißgehalt tierischer Flüssigkeiten durch Ermittlung ihres Brechungsexponenten mittels des

1. Hofmeisters Beitr. z. Physiol. 1904, 5 u. 6; d. Pharm. Centralh. 1904, 922.

2. Ann. Chim. anal. appl. 9, 384—85; d. Chem. Centralbl. 1904, II, 1556.

3. Le Monde pharm. 1904, 231.

4. Arch. f. exp. Pathol.

u. Pharmacol. 51, 18.

Pulfrichschen Eintauchrefraktometers. Die Methode, welche gute Resultate gab, bedarf nur eines Tropfens der zu untersuchenden Flüssigkeit. Bei Ex- und Transsudaten, bei denen man nicht die durch andere Körper hervorgebrachten Refraktionsänderungen kennt, ist es am sichersten, den Exponenten vor und nach dem Kochen zu bestimmen und den Eiweißgehalt aus der Differenz zu bestimmen.

Eine einfache, klinisch verwendbare Methode, die verschiedenen Harneiweißstoffe getrennt quantitativ zu bestimmen; von A. Oswald¹. In einem Esbachschen Albuminimeter A wird die Gesamtmenge der Eiweißkörper in der üblichen Weise mit Esbachschem Reagens bestimmt. Ein 2., 3. und 4. Albuminimeter wird mit dem zu untersuchenden Harn bis zur Marke U beschickt und in jeden die zur Ausfällung der gewünschten Eiweißfraktion erforderliche Menge gesättigter Ammonsulfatlösung gegossen. In den 2. Albuminimeter (B) wird Ammonsulfatlösung im Verhältnis von 2,8 : 7,2 Urin hinzugefügt, was einer Sättigung der resultierenden Lösung von 28 % Volumsättigung entspricht (Fällungsgrenze der Fibrinogenfraktion). Im 3. Albuminimeter (C) muß das Verhältnis 3,6 : 6,4, entsprechend 36 %ige Sättigung (Euglobulinfraktion), im 4. Albuminimeter (D) 5 : 5, entsprechend 50 %ige Sättigung (Pseudoglobulin) sein. Man erreicht dies am besten, indem man sowohl den Harn wie die Ammonsulfatlösung aus einer Bürette in die Albuminimeter fließen läßt. Es wird dann abgelesen, wieviel Urin nötig ist, um das Glas bis zur Marke U anzufüllen, und hieraus berechnet, wieviel Ammonsulfatlösung zugesetzt werden muß, um das entsprechende Mischungsverhältnis herzustellen. Zweckmäßig ist es, an jedem Albuminimeter eine Marke anzubringen, bis wohin der Ammonsulfatzusatz reichen muß, wodurch die Gläser ein für allemal geeicht sind. Nach dem Zusatz der Ammonsulfatlösung wird gründlich gemischt und dann zugestopft 24 Stunden stehen gelassen. Nun wird die über dem entstandenen Niederschlag stehende klare Flüssigkeit mit einer Pipette bis zum Rande des Niederschlages abgehebert. Gelingt die Trennung nicht vollständig, so sammelt man den Niederschlag auf einem kleinen Filter, bringt dies mit dem Niederschlag in eine kleine Porzellanschale und löst ihn in möglichst wenig Wasser, was am besten unter Zusatz von wenig Natriumkarbonat geschieht. Die Lösung wird in ein Albuminimeter gebracht, das Filter möglichst ausgepreßt, mit Wasser nachgewaschen und schließlich mit Wasser bis zur Marke U aufgefüllt. Danach wird das Esbachsche Reagens zugesetzt und das Eiweiß in der üblichen Weise bestimmt. Ist ein Zusatz von Natriumkarbonat erfolgt, so muß vorher mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert werden. Das Resultat der Bestimmung ergibt sich aus folgendem: Albuminimeter B ergibt den Fibrinogen- resp. Fibrinoglobulingehalt, C minus B ergibt den Globulingehalt, D minus C ergibt den Pseudoglobulingehalt, A minus D ergibt den Albumin-

1. Münch. med. Wochenschr. 1904, 1514.

gehalt. Sind die verschiedenen Fraktionen nur sehr gering, so benutzt man nach unten eng auslaufende Albuminimeter.

Über die Phosphorwolframsäure als ein Reagens zum Nachweise und zur Differenzierung der Kohlehydrate im Harn; von J. Otori¹. Versetzt man den Harn mit Phosphorwolframsäure und filtriert, macht das Filtrat mäßig alkalisch durch Kalkpulver und schüttet es in einen Cylinder, so zeigt sich bei zuckerhaltigem Harn ein blauer Niederschlag. Es lassen sich durch diese Reaktion Traubenzucker, Milzzucker, Malzzucker, Fruchtzucker und Pentosen nachweisen. Die Reaktion ist gegen Traubenzucker sehr empfindlich. Man kann mit gewöhnlicher Phosphorwolframsäure 0,25 % Traubenzucker, mit reiner Phosphorwolframsäure 0,1 % nachweisen. Bei einer mäßigen Konzentration (unter 1 %) läßt diese Reaktion die Unterscheidung zwischen Traubenzucker und den anderen erwähnten Zuckerarten treffen. Auch bei anderen physiologischen oder pathologischen Flüssigkeiten (Blut, Eiter, Exsudate) ist die Reaktion anwendbar, ohne daß man vorher das Eiweiß abscheiden muß. Die Reaktion ist von Wert für die Unterscheidung von Milzzucker und Traubenzucker im Harn, ebenso zur Differenzialdiagnose von Pentosurie und Lävulosurie gegen die gewöhnliche Glykosurie. Die blau gefärbte Lösung und der blau gefärbte Niederschlag der Phosphorwolframsäure verbinden sich mit Kalk nach überschüssiger Alkalisierung und verlieren ihre Farbe, die wahrscheinlich durch das in Lösung erhaltene phosphorwolframsaure Salz bedingt ist. Bis zu einem gewissen Grad der Alkalisierung blieb das Salz in alkalischer Zuckerlösung als blau gefärbte Verbindung gelöst.

Zur quantitativen Bestimmung des Gallenfarbstoffes im Harn mischt man nach J. Bouma² 10 ccm sauer reagierenden bzw. mit Essigsäure versetzten frischen, klaren, ikterischen Harn mit 2 ccm 20 %iger Chlorcalciumlösung und stumpft danach die saure Reaktion mit verdünntem Ammoniak tropfenweise bis zur nahezu neutralen Reaktion ab (man Sorge, daß diese nicht alkalisch wird). Nun wird der entstandene Niederschlag abzentrifugiert, die klare Flüssigkeit, welche man event. nach der Methode von Schlesinger auf Urobilin untersuchen kann, abgegossen und der Niederschlag in Wasser aufgeschwemmt. Nachdem wieder zentrifugiert ist, bis der Niederschlag so fest auf dem Boden sitzt, daß man das Waschwasser ganz abgießen kann, wird er in 5 ccm des Reagens aufgenommen und in ein Proberöhrchen gegossen. Man wartet nun, bis die Farbe mit der der Standardröhrchen übereinstimmt, stellt es zwischen diejenigen, mit denen es in der Farbenintensität am meisten übereinkommt, und liest jetzt den Gehalt an Gallenfarbstoff direkt ab. Ist der Gehalt größer als 100 mg, dann verdünnt man den zu untersuchenden Harn mit normalem und nicht mit Wasser, weil dadurch der Gehalt an Phosphaten für den Fällungs-

1. Ztschr. f. Heilk. 1904, 133; d. Biochem. Centralbl. 1904, 240.

2. D. med. Wochenschr. 1904, No. 24; d. Pharm. Ztg. 1904, 575.

akt zu klein wird; man wiederholt hiernach die Probe. Ein hierzu gehöriger Apparat ist bei D. B. Kagenaar in Utrecht zu haben; er enthält Standardröhrchen, welche 10—20—40—60—80 und 100 mg Gallenfarbstoff pro Liter präsentieren; zwischen diesen befinden sich die Proberöhrchen.

Über die Bestimmung des Glycerins im Harn; von Aug. Herrmann¹. Bei Übertragung der Zeisel-Fantoschen Glycerinbestimmungsmethode auf Harn zeigte sich der Übelstand, daß Schwefelwasserstoff mit übergeht, und zwar auch nach Fällung des Harns mit Chlorbaryum. Durch Einschaltung einer mit etwa 5 ccm einer 5%ig. Natriumarseniatlösung beschickten Peligot-Röhre wurde dieser Fehler beseitigt. Nach den Beobachtungen des Verfs empfiehlt es sich, bei quantitativen Glycerinbestimmungen im Harn nach Eingabe von Glycerin vor den Versuchen eine Bestimmung auszuführen und den erhaltenen Silberjodidniederschlag in Rechnung zu bringen.

Beitrag zur Chemie des Kreatinins und des Kreatins im Harne; von O. Folin².

Über den Nachweis des Kryogenins im Harn; von R. Couraud³. Die von mehreren Autoren als Charakteristikum für das Vorhandensein von Kryogenin im Harn angegebene smaragdgrüne Färbung mit Fehlingscher Lösung ist unzuverlässig. Verf. fand konstante und sichere Resultate nur mit dem Phosphormolybdänsäurereagens. Fügt man von diesem 2—4 Tropfen zu 10 ccm Kryogeninharn, so tritt eine leicht grünstichige Blaufärbung, zuweilen auch ein reichlicher blauer Niederschlag ein. Man kann das Kryogenin aus dem Harne kristallisiert gewinnen, wenn man denselben nach Fällung mit neutralem Bleiacetat filtriert und unter Zusatz von reinem Sand zum Trocknen bringt, den Rückstand mit Chloroform und den Trockenrückstand dieses Extraktes mit Ligroin auszieht und dieses, zuletzt im Vakuum, verdampft. Die Ausscheidungsverhältnisse des Kryogenins wurden mit Hilfe der Phosphormolybdänreaktion verfolgt. Nach einer Dosis erfolgt die Ausscheidung sehr schnell, Beginn nach 1—2 Stunden, Schluß nach 30 Stunden. Werden aber mehrere Dosen nach einander gegeben, so verlangsamt sich die Ausscheidung beträchtlich.

Reaktion des Naphthalinharns. Zu 8—10 ccm Harn setzt man im Probierrglas 4—5 Tropfen Eisessig, ferner 3 Tropfen einer 1%ig. Lösung von Natriumnitrit; nach etwa 2 Minuten langer Mischung tritt, und zwar je nach dem Gehalt des Harns an Naphthalinderivaten, eine tief dunkelrote oder nur blaßrote Färbung ein. Beim Schütteln mit Äther färbt sich dieser stark gelb, während das Rot der darunterstehenden Flüssigkeit den Stich ins Gelbliche verliert, der vorher an ihnen zu bemerken war. Chloroform verhält

1. Hofmeisters Beitr. z. Physiol. V, 422.
Chem. Bd. 41, 223.

2. Ztschr. f. physiol.
3. Journ. de Pharm. et de Chim. (6) 19, 344.

sich wie Äther. Verwendet man nun statt der Essigsäure Salzsäure, so tritt nicht Rot-, sondern Gelbfärbung ein¹.

Nachweis der β -Naphtholschwefelsäure im Harn gelingt nach Solefsen² folgendermaßen: 12 ccm Harn werden im Reagensglas mit 10–12 Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt und gekocht. Nach dem Abkühlen macht man die Flüssigkeit mit Natronlauge schwach alkalisch und schüttelt mit Äther aus. Von der ätherischen Lösung, die das frei gewordene β -Naphthol enthält, mischt man 1 ccm mit 4 ccm verdünntem Alkohol (gleiche Teile Alkohol und Wasser) und fügt 2 Tropfen halbgesättigter Chlorkalklösung zu. Nach etwa 5 Minuten hat sich aus dem β -Naphthol, falls es zugegen war, β -Naphthochinon in genügender Menge gebildet, um es durch die Resorcinprobe nachzuweisen; man vermischt die alkoholisch-ätherische Lösung mit 6 Tropfen 1%ig. Resorcinlösung und fügt einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit hinzu. Sofort bemerkbare; aber in 1–2 Minuten dunkler werdende blaugrüne Färbung zeigt die Gegenwart von β -Naphthochinon an. Beim Ansäuern mit Salpetersäure geht die grüne Farbe in eine kirschrote über.

Eine Reaktion des Harns mit Resorcin haben R. u. O. Adler³ beobachtet, als sie eine Reihe von Diabetikerharnen auf Fruchtzucker untersuchten. Sie fanden nämlich bei Anwendung der Seliwanoffschen Probe, daß eine nicht unbeträchtliche Anzahl von Harnen die zu erwartende Rotfärbung gab, obwohl keine Lävulose nachzuweisen war. Weitere Untersuchungen ergaben, daß sowohl im frisch entleerten diabetischen wie auch im normalen Harn beim Kochen mit Resorcin und Salzsäure keine Rotfärbung auftrat, dagegen aber, wenn derselbe längere Zeit bei Zimmerwärme gestanden hatte. Es muß sich also durch Zersetzung ein Körper gebildet haben, der obengenannte Reaktion gibt. Als solcher wurde salpetrige Säure gefunden. Die Ausführung der Reaktion war folgende: Etwa 10 ccm Harn wurden mit einer Messerspitze Resorcin und etwa 3 ccm verdünnter Salzsäure versetzt und bis zum Kochen erhitzt, worauf bei Gegenwart von Nitrit Rotfärbung, die beim Erkalten deutlicher wurde, eintrat. Mitunter verschwindet die Färbung bald nach ihrem Auftreten. Diese Erscheinung wird selbst durch sehr geringe Spuren von Nitrit hervorgerufen. Der entstandene Farbstoff läßt sich mit Äther sehr leicht ausschütteln, doch empfiehlt es sich, einige Tropfen Alkohol zuzusetzen. Werden dem über der Flüssigkeit stehenden Äther einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit zugefügt, so geht das Rot in Rotviolett über, während ein Ammoniaküberschuß Entfärbung des Äthers veranlaßt. Hierzu ist noch zu bemerken, daß ein Harn, der die Rotfärbung gegeben hat, nach etwa angestellten Gärungsversuchen dieselbe gar nicht oder nur in vermindertem Maße gibt,

1. Münch. med. Wochenschr. 1904, 233; d. Pharm. Centralh. 1904, 636.
2. Ebenda 684; ebenda 745. 3. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 138.

je nachdem das Nitrit während der Vergärung aus dem Harn verschwunden ist oder sich vermindert hat.

Nachweis von Urobilin; von Oliviero¹. Um Urobilin rasch nachzuweisen, versetzt man drei Teile Urin (oder einer anderen Flüssigkeit) mit einem Teil des nach folgender Vorschrift bereiteten Reagenses: Trockenes Chlorzink 10,0, Ammoniakflüssigkeit so viel, als zur Lösung erforderlich ist, etwa 30,0, Weingeist (90 %) 80,0, Essigäther 20,0. Man schüttelt kräftig um und filtriert. Bei Gegenwart von Urobilin ist das Filtrat stark fluorescierend und zeigt im Spektrum ein sehr charakteristisches Band (bei γ).

Nachweis von Urobilin im Harn; von L. Grimbirt². Der Nachweis von Urobilin im Harn ist unter Umständen — namentlich bei Gegenwart größerer Mengen von Gallenfarbstoffen und Indoxyl — mit Schwierigkeiten verknüpft. Bei Anwendung des folgenden vom Verf. empfohlenen Verfahrens soll der Nachweis von Urobilin leicht gelingen. Zum Entfernen der Farbstoffe versetzt man 30 ccm Harn mit 20 ccm einer Lösung von 5,0 g gelbem Quecksilberoxyd in einem Gemisch aus 20 ccm Schwefelsäure und 100 ccm Wasser (Denigès Reagens), läßt 5 Minuten stehen und filtriert. Das Filtrat schüttelt man dann in einem Scheidetrichter mit 5 ccm Chloroform. Die Trennung der Chloroformschicht von der übrigen Flüssigkeit geht zumeist rasch von statten; falls ausnahmsweise einmal eine Emulsion gebildet werden sollte, gießt man das Gemisch durch ein Bäschchen Watte, die Trennung tritt dann bald ein. Die Chloroformschicht filtriert man durch ein kleines trockenes Filter in ein Reagensglas und fügt dann tropfenweise alkoholische Zinkacetatlösung (0,1 g Zinkacetat auf 100 ccm Weingeist von 95 % mit einigen Tropfen Essigsäure) hinzu, solange eine Trübung entsteht — hierzu sind meist etwa 10 Tropfen erforderlich. Sobald sich die Mischung klärt, erscheint eine charakteristische grüne Fluorescenz. Tritt die Reaktion nur schwach auf, so erscheint sie deutlicher, wenn man das Glas gegen einen schwarzen Untergrund hält.

Über ein neues Toxin des Harns; von F. Marino Zucco³. Verf. hat aus normalem Harn durch aseptische Verdampfung, Destillation im Vakuum, Dialyse und Reinigung mit Alkohol ein Toxin isoliert — in Mengen von 0,3–0,5 im Liter —, das ein leichtes, amorphes, weißes, völlig geruchloses Pulver darstellt und in Alkohol unlöslich ist. Dasselbe nimmt an feuchter Luft Wasser auf, färbt sich rasch braun, nimmt mit der Zeit an Aktivität ab, verbrennt auf dem Platinblech fast ohne Asche und beim Erhitzen mit Alkali oder Kalk unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung eines Rückstandes, der mit Säuren Schwefelwasserstoff liefert. Das Toxin gibt die Liebermannsche Eiweißreaktion und die Xanthoproteinreaktion; bei Tieren bringt es alsbald eine Temperaturveränderung (Erhöhung bis 41° oder Erniedrigung unter

1. L'Union pharm. 1904, 49.

2. Journ. Pharm. et Chim. 1904, 425.

3. Gaz. chim. ital. 34, II, 97, d. Chem. Centralbl. 1904, II, 1242.

30°) hervor; in starken Dosen führt es in 12 Stunden den Tod herbei. Anscheinend findet sich auch in pathologischen Harnen dasselbe stark giftige Toxin.

Über Zucker- und Eiweißbestimmungen im Harn veröffentlichte Schweissinger¹ eine kritische Studie.

Natriumsulfid als Indikator beim Titrieren von Glykose mit Fehlingscher Lösung. Titriert man Glykose mit Fehlingscher Lösung derart, daß man die Harn- oder die Glykoselösung aus der Bürette in die abgemessene, in einer Porzellanschale siedende Fehlingsche Lösung einfließen läßt, so kann man nach Beulaygne² als Indikator eine frisch und kalt bereitete 10 %ige Lösung von Natriumsulfid verwenden. Die Anwendung geschieht analog wie bei Benutzung von Kaliumferrocyanat als Indikator durch Betupfen eines zusammengefalteten Stückes Filtrierpapier. Das obere Stück hält das ausgeschiedene Kupferoxyd zurück, das unten nur von der Flüssigkeit durchtränkt gibt beim weiteren Betupfen mit der Sulfidlösung, so lange noch nicht alles Kupfer aus der Lösung ausgefällt ist, eine mehr oder weniger intensive dunkle Färbung, verursacht durch entstandenes Schwefelkupfer. Da schließlich die Färbung noch in der Durchsicht beurteilt werden kann, ist diese Reaktion sehr empfindlich und genau.

Über die quantitative Bestimmung des Harnzuckers unter besonderer Berücksichtigung der jodometrischen Zuckerbestimmung; von H. Citron³. Verf. schlug vor, nach K. B. Lehmann zur Bestimmung des Zuckers im Harn letzteren mit Fehlingscher Lösung zu kochen, schnell zu filtrieren und im Filtrat den Kupfergehalt nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure auf jodometrischem Wege festzustellen: $2\text{CuSO}_4 + 4\text{KJ} = \text{Cu}_2\text{J}_2 + 2\text{J} + \text{K}_2\text{SO}_4$. Wenn das Filtrieren Schwierigkeiten macht, dadurch daß das Kupferoxydul leicht durchs Filter geht, so bringe man in die Spitze des gut im Trichterhals steckenden Faltenfilters eine Messerspitze voll Bimsteinpulver. 20 ccm Fehlingscher Lösung, entsprechend 27,8 ccm $\frac{1}{10}$ -N-Thiosulfatlösung, enthalten 176 mg Cu = 90 mg Zucker. Werden bei der Rücktitration bei Anwendung von 1 ccm Harn 27,8 ccm $\frac{1}{10}$ Thiosulfatlösung verbraucht, so ist der Zuckergehalt = 0, während andererseits 20 ccm Fehlingscher Lösung bei Anwendung von 1 ccm Harn 9 g Zucker in 100 ccm = 9 % entsprechen. Verf. hat nun eine Bürette für die Thiosulfatlösung mit Vorrichtung für automatische Füllung konstruiert und dieselbe nach Prozentzuckergehalt graduiert, indem er einen Raum von 27,8 ccm (= 9 %) entsprechend der Allihnschen Tabelle in $\frac{1}{10}$ % eingeteilt hat. Letzteren Apparat bringt Verf. unter dem Namen *Jodo-Saccharometer* in den Handel. Derselbe ist zu beziehen von der Firma Kallmeyer & Co. in Berlin.

Die densimetrische Methode zur Zuckerbestimmung im Harn

1. Münch. med. Wochenschr. 1904, No. 26. 2. Journ. de Pharm. 1904, 52; d. Pharm. Centralh. 1905. 151. 3. Dtsch. med. Wochenschr. 1904, 1602 und Apoth.-Ztg. 1904, 891, Abbild.

nach Roberts empfiehlt Helch⁴. Diese Methode beruht darauf, daß zuckerhaltiger Harn durch Hefezusatz vergärt wird. Infolge der Vergärung verliert der Zuckerharn zum Teil sein hohes spezifisches Gewicht. Aus der Differenz des spezifischen Gewichtes vor und nach der Gärung wird dann der Zuckergehalt des Harns bestimmt. Die Differenz, die sich aus den beiden spezifischen Gewichtsbestimmungen ergibt, wird zu dem Zwecke mit dem Faktor 230 multipliziert. Das erhaltene Produkt ist der Zuckergehalt des Harns in Prozenten. Gleichzeitig ausgeführte polarimetrische Kontrollbestimmungen ergaben bei Harnen, die außer Zucker keine abnormen Bestandteile enthielten, keine nennenswerten Differenzen. Größere Differenzen (maximum 0,34 %) ergaben nur Harne von schwerem Diabetes mellitus, die außer Zucker noch Aceton, Acetessigsäure und Oxybuttersäure enthielten.

Quantitative Bestimmung von Zucker im Harn; von J. M. A. Hegland⁴. Um bei der quantitativen Harnzuckerbestimmung mittels Fehlingscher Lösung die gewöhnlichen Mängel zu vermeiden oder zu vermindern, schlägt Verf. vor, den Urin mit einem Übermaß von Probefflüssigkeit zu kochen und den Überschuß desselben zu bestimmen und zwar durch Ferrocyankaliumlösung in der mit Essigsäure angesäuerten Flüssigkeit als Ferrocyankupfer. Behufs Titration stellt er eine Lösung von Ferrocyankalium her, die einer halbprozentigen Glykoselösung entspricht, daß also 1 Volumen Blutlaugensalzlösung, hinreichend, um das Kupfer von einem gleichen Volumen einer mit Essigsäure versetzten Kupferlösung als Ferrocyankupfer niederzuschlagen, ebenso so groß ist, als das Volumen halbprozentiger Glykoselösung, welches die Kupferlösung beim Kochen zersetzt unter Bildung von Kupferoxydul. Für die Untersuchung wurde sogen. chemisch reine Glykose, bei 105° getrocknet und aus dem Exsikkator gewogen, verwandt. 10,5 ccm halbprozentige Lösung reichten hin, um 10 ccm Fehlingsche Lösung, die mit 40 ccm Wasser verdünnt waren, bei zwei Minuten langem Kochen genau zu fällen, sodaß das mit Essigsäure versetzte Filtrat mit Ferrocyankaliumlösung keine Reaktion gab. Die Bereitung der Blutlaugensalzlösung erfordert einige Aufmerksamkeit, da das Salz nicht so rein ist, um es einfach nach molekularer Berechnung zu einem bestimmten Volumen aufzulösen. Am besten dient eine Lösung, von der 10,5 ccm im stande sind, 10 ccm Kupferlösung zu fällen. Die auf 1 l berechnete Menge von 29,260 g wurde zu $\frac{1}{2}$ l gelöst und dann bestimmt, wieviel davon nötig war, um 20 ccm Kupferlösung nach Zusatz von überschüssiger Essigsäure zu zersetzen, sodaß das Filtrat der Mischung weder mit Blutlaugensalze noch mit Kupfersulfatlösung eine Reaktion gab. Es waren nötig 12,5 ccm, jede 100 ccm mußten auf 168 ccm verdünnt werden. Die vom Verf. angestellten Probeversuche mit Glykoselösung in

1. Ztschr. d. Allgem. Österr. Ap.-V. 1904, 1481.

2. Pharm. Weekbl. 1904, No. 7.

Wasser und Urin und mit normalem sowie mit diabetischem Harn bestätigten die Zuverlässigkeit des Verfahrens.

Über den Wert der Gärungsmethode bei der Glykosebestimmung; von D. Rivarono¹. Die Untersuchungen wurden mit dem Urin von 3 Diabetikern vorgenommen, von denen der eine auch Nephritiker mit einem Eiweißgehalt des Urins von 7,5 ‰ war. Zur Zuckerbestimmung bediente sich Verf. der Fehlingschen Methode, des Polarimeters (Polaristrobometer von Wild) und der Gärung (Lohnsteinscher Apparat). Verf. hat nachgewiesen, daß man 1. bei der Gärung um 10–20 ‰ höhere Zahlen erhält als nach Fehling und mit dem Polarimeter; 2. daß das Eiweiß ebenfalls eine Fehlerquelle bedeute, und daß dieser Fehler in geradem Verhältnis zur Eiweißmenge stehe; 3. daß eine weitere Fehlerquelle durch die in der Hefe enthaltenen Kohlehydrate gebildet werde.

Herstellung glykogenarmer Hefe und deren Anwendung zum Zuckernachweis im Harn; von E. Buchner und S. Mitscherlich². Gewöhnliche untergärrige Hefe und auch die Acetondauerhefe enthalten wechselnde Mengen von Glykogen und geben durch Selbstgärung bei manchen Versuchen Störungen. Breitet man abgepreßte und geseiebte Hefe in dünner Schicht an der Luft aus, so ist bei etwa + 2° C. nach ca. einem Tag, bei 20° nach ca. 8 Stunden, im Thermostaten (bei 35–45°) nach 3–4 Stunden kein Glykogen mehr nachweisbar. Auch beim Lagern der Hefe in einer Kohlensäureatmosphäre verschwindet das Glykogen.

Für die kolorimetrische Zuckerbestimmung nebst Eiweißmessung im Harn hat Rudeck³ einen »Kolorisator« konstruiert, der aus 4 graduierten Probierröhrchen, 8 Farbgläsern und einem Mattglase besteht. Die Methode gibt selbstverständlich nur Annäherungswerte und ist daher nur für Ärzte zu empfehlen, die in den meisten Fällen sich damit begnügen werden. Der Erfinder warnt selbst vor zu hohen Anforderungen an die Leistungsfähigkeit seines Kolorisators. Nachdem man mit Hilfe der »Bleitierrkohle«, einer Mischung aus 10 ‰ Bleiweiß und 90 ‰ Tierkohle, den Harn oder die zu untersuchende Flüssigkeit, wie Ungarwein u. s. w., entfärbt hat, prüft man mit Wismutlösung, ob Zucker in durch die Methode meßbaren Mengen vorhanden ist, was an der dunklen bzw. schwarzen Färbung erkannt wird. Darauf werden genau vorgeschriebene Mengen entfärbter Harn und Kalilauge einmal aufgekocht und die entstehende Färbung mit den Farbgläsern verglichen. Auf den Gläsern ist direkt der Zuckergehalt in Prozenten angegeben. Für die quantitative Eiweißbestimmung empfiehlt Verf. eine Asaprol-Lösung nach folgender Vorschrift: Asaprol 5 g, Citronensäure 5 g, destill. Wasser 100 g. Der Harn wird mit der vorgeschriebenen Menge Asaprol-Lösung versetzt, durch vorsichtiges Rollen des Probierröhrchens ohne zu schütteln gemischt, 24 Stunden hingestellt und aus der Höhe des Niederschlages an einer Skala der Eiweißgehalt in

1. Rif. med. 1904, No. 13.
554.

2. Ztschr. f. physiol. Chem. Bd. 42,
3. Dtsch. med. Ztg. 1904, 1021.

Prozenten abgelesen. Die Asaprollösung soll vor der Esbachschen Pikrinsäurelösung verschiedene Vorzüge besitzen. Zuletzt gab Verf. eine Anleitung zur approximativen Bestimmung der Acetessigsäure im Harn. Es wird der Harn mit einer vorgeschriebenen Menge Eisenchloridlösung versetzt. Spuren (0,05—0,2 %) Acetessigsäure geben eine gelblichrote, größere Mengen (0,3—0,8 %) eine bordeauxrote, noch größere Mengen (über 0,8 %) eine tiefbordeauxrote Färbung, welche mit roten Farbglasstreifen, die Verf. nach Maßstab der Farbreaktion des Acetessigesters mit Eisenchlorid ausgewählt hat, verglichen werden.

Zur Bestimmung des Harnstoffs in der von Hüfner angegebenen Weise bemerkte O. Wentzki¹, daß, wenn man sich genau an die Originalvorschrift hält, zu wenig Stickstoff gefunden wird, da, wie seine Versuche gelehrt haben, die Oxydation des Harnstoffs keine vollständige ist. Man kann jedoch die Oxydation glatt zu Ende führen, wenn man der Harnstofflösung vor dem Zuzügen der Bromlauge etwas starke Natronlauge zugibt. Statt des Hüfnerschen Azotometers benutzt Wentzki einen Apparat, der in der Originalarbeit abgebildet und näher beschrieben ist.

Ein genaues Urometer; von Adolf Jolles². Das früher³ vom Verf. angegebene Aräometer mit flachgedrückter Spindel wurde verbessert durch Fortfall der Einschnürung am unteren Ende. Dieses ist einfach abgerundet, und die Füllung aus feinem Schrot wird durch eine eingeschmolzene Glasplatte fixiert. Der Zylinder ist behufs deutlicherer Ablesung aus schwarzem Glase gefertigt.

Zur Bestimmung der Harnsäure im Harn bedient sich Bretet⁴ einer Methode, die als Kombination der Verfahren von Salkowski und Follin bezeichnet wird und bei größerer Schnelligkeit dieselbe Genauigkeit gewährleisten soll. Man stellt sich zunächst eine Lösung her aus 170 g Ammoniumchlorid, 120 g Magnesiumchlorid, 200 ccm Ammoniakflüssigkeit (0,930) und Wasser q. s. zu 1 l. Man gibt nun zu 100 ccm des filtrierten Harns 10 g Ammonsulfat und 10 ccm der eben erwähnten Magnesiamixtur, läßt unter öfterem Umschütteln 14 Stunden stehen, filtriert dann, wäscht zweimal mit je 10 ccm 10 %ig. Ammonsulfatlösung nach, wechselt dann die Vorlage und behandelt nun das Filter mit sehr schwacher Kalilauge, indem man 50 ccm $\frac{1}{10}$ N-Kalilauge tropfenweise und kochend heiß zusetzt. Dabei lösen sich die auf dem Filter vorhandenen Urate leicht auf. Man gibt nun das Filtrat in 5 ccm verdünnte Salzsäure (1:5), wäscht mit 12—15 ccm kochenden Wassers nach, dampft auf dem Wasserbade auf 10—15 ccm ein, gibt wieder einige Tropfen Salzsäure zu und läßt 4 Stunden im Kalten stehen. Dann filtriert man die ausgeschiedene Säure ab, wäscht mit wenig angesäuertem Wasser nach, dann mit 15 ccm 95 %ig. Alkohol, trocknet bei 100—150° bis zum konstanten Gewicht und wägt. Dem ge-

1. Pharm. Ztg. 1904, 898.

2. Centralbl. f. inn. Med. 1904, 44.

3. Dies. Bericht 1903, 141.

4. Rép. de Pharm. 1904, No. 4; d.

Pharm. Ztg. 1904, 385.

fundenen Gewicht fügt man als Korrektur (wegen der Löslichkeit der Harnsäure) auf je 100 ccm geprüften Harns noch 0,0045 g zu.

Das *Uricometer* von J. Ruhemann hat F. Eschbaum¹ einer nochmaligen Prüfung unterzogen, nachdem neuerdings die Werte der Skala modifiziert und eine kleine Veränderung der zum Titrieren zu benutzenden Jodlösung von Ruhemann² angegeben waren (Jod 1,0, Kal. jodat. 2,5, Spiritus absolut. 15,0, Glycerin 10,0, Aqu. dest. ad. 200,0). Auch gab R. folgende Anweisung: Man setzt zur Jodlösung soviel Harn, daß die Färbung der Mischung der Färbung des zur Untersuchung benutzten Harns gleichkommt und führt durch weiteren tropfenweisen Zusatz in wenigen Minuten die Titration zu Ende. Nach den Untersuchungen von Eschbaum ist das Uricometer für Vergleichswerte und zur Feststellung von Schwankungen im Harnsäuregehalte des Harns wohl zu verwenden. Da jedoch die Jodbindung nicht durch die Harnsäure allein bewirkt wird, sondern eine ganze Reihe anderer Substanzen diese beeinflussen können, kann diese Schnellbestimmungsmethode richtige Resultate nicht immer geben.

Über eine mikrochemische Blasenstein-Untersuchung berichtete N. Schoorl³.

Kolorimetrische Bestimmung von Indol in Fäces und Harn vermittelt der Ehrlichschen Dimethylaminobenzaldehyd-Reaktion; von M. Einhorn und R. Huebner⁴. Gestützt auf die Versuche von Baumstark, der sich bei dem Nachweis des Indols in den Fäces der Ehrlichschen Dimethylaminobenzaldehyd-Reaktion bediente, aber bei der schlechten Haltbarkeit schwacher Indollösungen als Vergleichsobjekt auf die weniger genaue spektroskopische Untersuchung hinwies, machten Verff. den Vorschlag, zur Erreichung einer möglichst haltbaren Standardlösung das Indol mit einer salzsauren Kobaltlösung zu mischen. In dieser Kombination hält sich das Indol jahrelang, nur muß das Röhrchen in schwarzen Etuis aufbewahrt werden. Die Reaktion, die man sonst genau nach Baumstarks Angaben anstellt, wird am besten in Huebnerschen graduierten Tuben ausgeführt.

Fäces-Untersuchung auf geringe Mengen Blutfarbstoff; von M. J. van der Meij de Bie⁵. Zur Untersuchung wurden 10 g Fäces in einem Scheidetrichter auf einer weithalsigen Stopfenflasche wiederholt mit absolutem Alkohol ausgeschüttelt, und zwar so lange, bis das Filtrat nach der Verdünnung mit Wasser auf Urobilin nicht mehr reagierte. Das Filtrat der ersten Ausschüttelungen gibt mit einem Tropfen Jodtinktur, etwas Zinkchlorid und überschüssigem Ammoniak bei auffallendem Licht eine sehr schöne grüne Fluorescenz, bei durchfallendem Licht eine hellrosa Farbe. Die Ausschüttelung muß so oft wiederholt werden — meist 6–8 mal —, bis diese Reaktion nicht mehr auftritt; dann ist auch spektrosko-

1. Pharm. Ztg. 1904, 926. 2. Med. Woche 1904, No. 3. 3. Pharm. Weekbl. 1903, 491. 4. Festschrift für Salkowski S. 89, Hirschwald, Berlin. 5. Pharm. Weekbl. 1904, No. 44.

pisch der Absorptionsstreifen bei der Linie F nicht mehr wahrzunehmen. Darauf wurde die Masse durch Schütteln mit Äther vollständig vom Fett befreit, so daß ein Tropfen des Filtrats auf weißem Papier keinen Fleck hinterließ; endlich wurde dieselbe mit 10 ccm Eisessig digeriert, nach 1–2 Minuten wurden 25 ccm Äther zugesetzt und nach wiederholtem kräftigen Durchschütteln wurde filtriert. Dieses meist hellgelbe Filtrat wurde nun auf Blutfarbstoff untersucht. 1–1,5 ccm desselben wurden mit ebenso viel ozonisiertem Terpentin vermischt und der Mischung 0,5 ccm einer frischen 3-%igen Aloinlösung in 70-%igem Alkohol zugefügt. Bei Anwesenheit von Blutfarbstoff können, je nach den spezifischen Gewichten und den Mengen der zugesetzten Flüssigkeiten, nun drei Fälle eintreten: 1. es zeigt sich ein Ring, unter dem sich ein helles, schön rotes Band befindet; 2. die Flüssigkeiten sind gemischt und gleichmäßig rot; 3. das Terpentinöl sinkt und der unterste Teil der Flüssigkeit wird rot. In allen drei Fällen wird nach einigem Stehen die rote Farbe intensiver. Bei einem positiven Untersuchungsergebnisse wurde dieses bestätigt durch van Deens Reagens als Ringreaktion. Dazu wird die Guajaktinktur mit so viel Äther verdünnt, daß sie leicht auf der Terpentinemischung schwimmt. Auf einem weißen Hintergrunde sieht man dann deutlich einen blauen Ring, der aber nur vorübergehend sichtbar ist. Die Empfindlichkeit der beschriebenen Methode wurde dadurch erwiesen, daß als bei negativem Untersuchungsergebnisse nach Zusatz von 1 ccm einer Lösung von zwei Tropfen Blut in 10 g Fäces die Untersuchung wiederholt wurde, mit beiden Reagentien die Anwesenheit von Blutfarbstoff festgestellt werden konnte.

Zum Nachweis von Blut im Magensaft, Darminhalt u. s. w. zu diagnostischen Zwecken empfiehlt F. Schilling¹ die Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd. Man verreibt, wenn nötig, mit Wasser und gibt Wasserstoffsuperoxydlösung (Verf. verwendete 20-%ige Lösung) hinzu. Es entwickeln sich dann überall da, wo Blutpartikelchen vorhanden sind, Sauerstoffbläschen. Säuren, besonders Mineralsäuren, beeinträchtigen die Reaktion, weniger schwache Alkalien.

Den physiologischen Jodgehalt der tierischen und menschlichen Organe hat J. Justus² quantitativ bestimmt und dabei verhältnismäßig große Abweichungen gefunden. Er fand z. B. (in $\frac{1}{100}$ mg in 100 g Organ ausgedrückt) folgende Zahlen:

(Tabelle siehe folgende Seite.)

Jedenfalls fand Verf. in allen tierischen Zellen Jod, welches durch Schmelzen mit Kalihydrat und kolorimetrische Ermittlung des mit Nitrit und Schwefelsäure freigemachten und mit Benzol ausgeschüttelten Halogens bestimmt wurde. Auffallend ist der hohe Jodgehalt der Hornsubstanz. Obgleich die Schilddrüse das bei

1. Ther. Monatsh. 1904, No. 12.

2. Virch. Archiv 176, 1; d. Chem. Centralbl. 1904, I, 1281.

	Beim Menschen	Beim Kalb
Schilddrüse	976	105,3
Leber	121,4	22,0
Niere	105,3	10,0
Magen	98,9	—
Haut	87,9	42,9
Lunge	32,0	15,0
Nägel	80,0	100,0
Nebenniere	68,0	—
Lymphdrüse	60,0	83,8
Testikel	50,0	39,8

weitem jodreichste Organ ist, glaubt Verf. jedoch nicht an eine Sonderstellung derselben auf Grund des Jodgehalts.

Über die Untersuchung des Blutes; von E. Neisser und L. Derlin¹.

Gibt es ein biologisches Differenzierungsverfahren für Menschen- und Tierblut mittels der Präzipitine?; von A. Wassermann². Verf. führt aus, daß es keine biologische Differenzierungsmethode für Menschen- und Tierblut gibt, sondern nur eine biologische Differenzierungsmethode für Menschen- und Tiereiweiß mittels der Präzipitine. Diese letzteren sind von Tchistovitch und Bordet entdeckt, die Methode der Differenzierung für Eiweiß der verschiedenen Tierarten mittels dieser Präzipitine ist zunächst von Verf. für die Praxis angegeben worden.

Anwendung des Filtrierpapiers zu Blutuntersuchungen. Tallqvist³ machte auf ein Phänomen aufmerksam, das manchmal bei Anämien am Blutfleck auf dem Filtrierpapier beobachtet wird. Um den Blutfleck tritt ein feuchter Ring hervor, der besonders sichtbar wird, wenn man das Papier gegen das Licht wendet. Dieser Ring deutet immer auf eine starke Herabsetzung in der Anzahl der Blutkörperchen hin, und es hat sich gezeigt, daß derselbe meist erst dann auftritt, wenn die Anzahl roter Blutkörperchen pro Kubikeinheit um die Hälfte des Normalen heruntergegangen ist. Je größer und breiter der Ring, um so schwerer die Anämie. Bei Bleichsucht, bei der ja die Verminderung der Blutkörperchen keinen größeren Grad erreicht, tritt der Ring nicht auf, während er fast nie bei einer »perniziösen Anämie« fehlt. Bei der Leukämie zeigt sich in scharfem Kontrast zu den gewöhnlichen Fällen, daß der Blutstropfen nur ungern vom Filtrierpapier aufgesogen wird, weshalb es auch eine geraume Zeit dauert, ehe der Fleck so weit getrocknet ist, daß die Probe gemacht werden kann. Dann zeigt sich stets, daß die Farbe des Fleckes auffallend ungleichmäßig ist.

Über die Guajakreaktion des Blutes machte L. Liebermann⁴ folgende Mitteilungen: Blut allein und ebensowenig aktives Terpentinöl allein vermag aktive Guajaktinktur blau zu färben, sondern

1. Ztschr. f. inn. klin. Med. Bd. 51, Heft 5 u. 6. 2. Dtsch. med. Wochenschr. 1904, 417. 3. Berl. klin. Wochenschr. 1904, 926. 4. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 801.

nur bei der Vereinigung beider tritt die Reaktion sofort ein. Die Reaktion beruht auf der Bildung von Methämoglobin durch die wasserlösliche sauer reagierende Substanz, die Kneis, Kowalewsky und der Verf. in dem Terpentinöle nachgewiesen haben. Das Methämoglobin wirkt als Sauerstoffüberträger des in der Guajaktinktur locker gebundenen Sauerstoffs. Daß methämoglobinhaltige Lösungen mit aktiver Guajaktinktur nur viel schwächere Reaktionen geben als bei Gegenwart von Terpentinöl, beruht darauf, daß die aktive Guajaktinktur, wie sie durch Berührung mit Luft entsteht, zu wenig aktiven Sauerstoff enthält, um eine intensive Reaktion entstehen zu lassen.

Über den Nachweis von Blut durch einige organische Verbindungen berichteten O. und R. Adler¹. Sie prüften die Brauchbarkeit einer Anzahl organischer Verbindungen, die durch Oxydation eine Farbenreaktion erleiden, für diesen Zweck und gaben eine Tabelle, aus der man ersieht, daß innerhalb der einzelnen Gruppen (Amidokörper, Phenole, Säuren) die höheren Glieder eine größere Empfindlichkeit zeigen. Ferner haben die Verf. eine Reihe leicht oxydabler Leukobasen der Triphenylmethanreihe geprüft, von denen sich besonders die Gruppe des Malachitgrüns und die Rosanilinderivate eignen, während die übrigen Körper und die Eosine und Rhodamine nicht zum Ziele führten. Andere Körper, wie Eisenoxydsalze, Rhodansalze, oxydierende Fermente können die gleiche Reaktion wie Blut hervorbringen, während reduzierende Substanzen, wie Harnsäure, die Empfindlichkeit der Reaktion herabmindern. Die Fermente kann man durch Kochen unschädlich machen, die Harnsäure nach der Methode, die Weber² für die Guajakprobe angegeben hat, ausscheiden. Im übrigen kann man die geringsten Spuren Blut bis zu 100000facher Verdünnung durch einige dieser Proben nachweisen, so daß man bei negativem Ausfall mit Sicherheit auf die Abwesenheit von Blut schließen kann. Zum Nachweis von Blutflecken wird der zu prüfende Fleck mit Leukomalachitgrün gut durchtränkt und hierauf mit einer 3%igen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd befeuchtet. Bei Anwesenheit von Blut wird der Fleck intensiv grün. Auf andere Körper, die einen positiven Ausfall der Probe bedingen, ist Rücksicht zu nehmen. Zum Nachweis von Blut in Wasser kann Leukomalachitgrün, Kristallviolettleukobase und Benzidin verwendet werden. Das zu prüfende Wasser wird mit etwas Wasserstoffsuperoxyd und einigen Tropfen Essigsäure versetzt und dann einige ccm Benzidinlösung hinzugefügt. Bei Gegenwart von Blut tritt, auch nach dem Kochen, prachtvolle Grünfärbung ein. Leukomalachitgrün und Benzidin eignen sich zum Nachweis von Blut im Harn, wenn man nach Analogie der Weberschen Modifikation der Guajakprobe vorgeht.

Zum Nachweise des Blutfarbstoffes und seiner Zersetzungsprodukte benutzt E. Riegler³ ein Reagens, das aus 10 g Ätznatron

1. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 109.

2. Dies. Bericht 1902, 512.

3. Ztschr. f. analyt. Chemie 1904, 539.

in 100 ccm Wasser, 5 g Hydrazinsulfat und 100 ccm 96—97%igem Alkohol besteht. Es wird filtriert und hält sich unbegrenzt lange Zeit. Durch das Reagens wird der Blutfarbstoff zu Hämochromogen reduziert, das sich durch eine schöne purpurrote Farbe und zwei Absorptionsstreifen im Spektroskope kennzeichnet, von denen der schärfere zwischen den Linien D und E, der schwächere zwischen den Linien E und b liegt. Schüttelt man die Lösung mit Luft, so geht die Farbe in eine grünliche über, die von der Oxydation des Hämochromogens zu Hämatin herrührt und nach kurzer Zeit ruhigen Stehens wieder verschwindet. Liegt der zu untersuchende Körper in fester Form vor, so übergießt man ein kleines Partikelchen mit 5—10 ccm Reagens, schüttelt und läßt bis zur vollständigen Auflösung stehen. Die Lösung zeigt eine mehr oder minder rote Farbe und je nach der Konzentration des Farbstoffes einen oder beide Absorptionsstreifen. Von Flüssigkeiten versetzt man 10 ccm mit 10 ccm Reagens. Ist die Menge des Blutfarbstoffes im Harn äußerst gering, so erhitzt man 40 ccm mit verdünnter Essigsäure zum Sieden. Es scheidet sich ein aus Hämatin und Eiweiß bestehender, flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert und mit dem Reagens behandelt wird. Ist der Niederschlag zu gering, so kann man seine Menge durch Zusatz von etwas Eiweißlösung vergrößern. Die Rotfärbung und die Absorptionsbänder sieht man häufig erst beim Durchblicken einer dicken Schicht. Für die Identifizierung von Blutflecken kann man aus dem Grundstoff ein mikroskopisches Präparat herstellen, das man mit dem Reagens behandelt.

Eine einfache Methode zur Bestimmung des Eisens im Blut läßt sich nach M. Pekár¹ analog dem von Winkler² zur Eisenbestimmung in Mineralwässern angegebenen Verfahren kolorimetrisch auf folgender Grundlage aufbauen: 3—4 Tropfen (100—150 mg) Blut werden zweimal nacheinander mit Königswasser eingetrocknet und aus dem Rest das Eisen in Form von Ferrosulfid durch einige Tropfen Schwefelammonium ausgeschieden. Das gesammelte Ferrosulfid wird von neuem gelöst und abermals mit Schwefelammonium neues Ferrosulfid hergestellt, doch jetzt in einer so verdünnten Lösung, daß eine zur Farbenvergleichung geeignete kolloidale Lösung des Ferrosulfids erhalten wird.

Ein Polarisationskolorimeter zum Zwecke der Bestimmung des Hämoglobingehaltes des Blutes hat A. Meisling³ hergestellt.

Eisenbestimmung im Blute mit Meislings Universalkolorimeter. Das Eisen bestimmte Oerum⁴ teils als Rhodaneisen, teils als Berlinerblau und bereitete die Lösungen, nach denen die Vergleichsfarbe im Apparat einzustellen ist, folgendermaßen: 0,01785 g chemisch reines Eisenoxyd = 0,0125 g Eisen wurden mit 50 g wasserfreiem Kaliumbisulfat aufgeschlossen und daraus 500 ccm

1. Ztschr. f. angew. Mikr. 1903, Nr. 9; d. Pharm. Ztg. 1904, 124.
2. Dies. Bericht 1902, 650. 3. Ztschr. f. anal. Chem. 1904, 137.
4. Ebenda 147.

Lösung hergestellt, die in 1 ccm 0,000025 g Eisen und 0,1 g Bisulfat enthält. Um die Rhodanlösung zu erhalten, wurden zu 0,5 ccm der Eisenlösung 3,5 ccm warme 1%ige Salzsäure mit 1 ccm 3%iger Rhodanammoniumlösung zugesetzt, während die Berlinerblaulösung aus 0,5 ccm Eisenlösung, 2,5 ccm $\frac{1}{4}$ %iger Salzsäure und 1 ccm frischbereiteter Ferrocyankaliumlösung (1 : 2000) erhalten wurde. Die Konzentrationen waren so gewählt, daß sich die Vergleichsfarbe bei der Schichthöhe 7,1 einstellte. Die Ausführung der Eisenbestimmung geschah in der Weise, daß mit einer genau gearbeiteten Glaspipette 50 Kubikmillimeter defibriniertes Blut aufgesogen und dasselbe auf den Boden eines Porzellantiegels gebracht und über sehr kleiner Flamme verkohlt wurde; dann wurde nach Zusatz von 0,1 g Kaliumbisulfat bis zum ruhigen Fließen geschmolzen, darauf 4 ccm warme 1%ige Salzsäure zugesetzt und umgerührt. Zur Bestimmung mit Rhodan wurden unmittelbar vor der Ablesung 1 ccm 3%ige Rhodanammoniumlösung hinzugesetzt oder zur Bestimmung als Berlinerblau 3 ccm warme $\frac{1}{4}$ %ige Salzsäure und nach der Abkühlung 1 ccm $\frac{1}{2}$ %ige frisch bereitete Ferrocyankaliumlösung, worauf bis zur Ablesung 5 Minuten stehen gelassen wurde. Die Untersuchungen ergaben ausgezeichnete Resultate mit einer durchschnittlichen Abweichung von kaum 2% = 0,0000005 g Fe.

Über die Bedeutung der quantitativen Bestimmung der Oxydasen im Blute; von A. Jolles¹. Zum Studium des Zusammenhanges zwischen dem Katalasengehalt des Blutes und den Oxydationsvorgängen im Organismus hat Verf. im Verein mit Oppenheim quantitative Bestimmungen der Katalasen im Blute an einem umfangreichen klinischen Materiale durchgeführt. Das Verfahren besteht im Prinzip darin, daß das Blut in bestimmter Verdünnung auf eine gegebene Menge Wasserstoffsuperoxyd in bestimmter Konzentration einwirkt. Man nimmt mittels einer Kapillar-Pipette 0,05 ccm Blut, bringt diese Blutmenge quantitativ in ein 50 ccm-Kölbchen, welches bereits ca. 30 ccm physiologische Kochsalzlösung enthält, spült die Pipette wiederholt mit physiologischer Kochsalzlösung aus und füllt dann mit letzterer bis zur Marke auf. Von der so erhaltenen Blutlösung wurden stets 10 ccm entnommen mit 30 ccm Wasserstoffsuperoxyd (1%ige neutrale Lösung) vermischt, bei Zimmertemperatur (15–20° C.) durch 2 Stunden stehen gelassen; hierauf wird mit Schwefelsäure angesäuert und tropfenweise Jodkalilösung hinzugefügt, wobei sofort eine Jodausscheidung eintritt. Man läßt 1 Stunde stehen und titriert das Jod mit Thio-sulfatlösung ($\frac{2}{10}$) zurück. Die Differenz zwischen dem so gefundenen Wert und dem ursprünglichen Titer der Wasserstoffsuperoxydlösung gibt die Menge H_2O_2 an, welche von der angewendeten Blutmenge — 0,01 ccm — zersetzt wurde. Die 1 ccm Blut entsprechende Menge zersetzten H_2O_2 soll als Katalasenzahl bezeichnet

1. Vortrag gehalten auf der Naturforschervers. zu Breslau 1904. Apoth.-Ztg. 1904, 813.

werden. Die Katalasenzahl beträgt beim normalen Blut zwischen 18—30, die meisten Werte liegen zwischen 20 und 26. Arteriell und venöses Blut, ebenso solches von männlichen und weiblichen Individuen zeigt keine Differenzen. Bei gewissen Erkrankungen, wie Tuberkulose, Nephritis und Karzinom finden sich oftmals abnorme niedrige Werte (zwischen 1—10), so daß eine Bestimmung der Katalasenzahl in Verbindung mit den übrigen Daten der Blutuntersuchung zur Charakterisierung des Blutes einen wesentlichen Beitrag liefern kann. Auch für die Beurteilung gewisser Vergiftungserscheinungen z. B. durch Säuren und durch Kohlenoxyd haben sich aus der Katalasenzahl interessante Gesichtspunkte ergeben; ebenso lieferte die Untersuchung des Blutes verschiedener Tierspezies auffallende Beziehungen zwischen Atmungs- und somit Oxydationsprozeß und Katalasenzahl.

Virtueller Zucker ist nach Lépine und Barral¹ derjenige Zucker, der sich im normalen Blute nach Aufhebung der Glykolyse durch Erhitzen auf 58° C. bildet; derselbe entsteht jedenfalls aus dem Eiweiß. Entnimmt man beim lebenden Tiere Blut gleichzeitig aus der Halschlagader und von der Halsblutader und nachher aus dem rechten Herzen, so findet man nach Lépine das Blut des linken Herzens zuckerreicher als das des rechten. Erhitzt man dagegen das Blut auf 58°, so liefert das des rechten Herzens mehr Zucker als das des linken. Hieraus folgt, daß der »virtuelle Zucker« in den Lungenkapillaren in wirklichen Zucker übergeführt wird. Bereits vor 6 Jahren hat Lépine sich dahin ausgesprochen, daß ein pathogenetisches Moment des Diabetes die Hinfälligkeit des Eiweißmoleküls sei. Jetzt läßt sich diese Hypothese schärfer dahin bestimmen, daß in gewissen Krankheiten die Kohlehydratmoleküle sich leichter als gewöhnlich vom Eiweißmoleküle lösen. Dies gilt u. a. für gewisse Intoxikationen, z. B. mit Uransalzen.

Über die Oxydation der Glykose im Blute macht Jolly² folgende Mitteilung: Mehliges Nahrungsmittel wurden durch das Speichelpityalin und Pankreasamyllopsin in Glykose übergeführt, und es entstand die Frage, ob der im Muskelgewebe vorhandene Alkohol ein Spaltungsprodukt der Glykose im Blute ist. Aus den Versuchen ging hervor, daß Alkohol in sehr geringer Menge normalerweise im Blute vorhanden ist, da die Blutkörperchen eine gewisse Menge Glykose in Alkohol gespalten und einen kleinen Teil dieses Alkohols in Essigsäure durch Oxydation übergeführt haben.

Zum makroskopischen Nachweise der Leukocytose benutzen C. Hirsch und E. Stadler³ die Eigenschaft der Leukocyten, mit Alkalien gallertartige Massen zu bilden. Sie entnahmen dem Ohrläppchen eines Leukämischen mittels der Pipette des Sahli'schen Hämoglobinometers 2,0 ccm Blut, versetzten sie mit 5 ccm 0,9%iger Kochsalzlösung und dann tropfenweise mit Kalilauge. Die Flüssig-

1. d. Pharm. Centralh. 1904, 679.

2. Chem.-Ztg. 1903, 1154.

3. Ebenda 1904, Rep. 127.

keit wurde deutlich gallerartig; beim Schütteln entstanden große Luftblasen, die nur sehr langsam aufstiegen. Bei weiterem Zusatz von Lauge oder beim Stehenlassen verlor sich die gallertartige Beschaffenheit nur langsam. In einer Reihe von Fällen mit entzündlicher Leukocytose zeigte sich dieselbe Erscheinung, nur schwächer. Dabei muß aber berücksichtigt werden, daß auch normales Blut mit 8000—10000 Leukocyten im Kubikmillimeter, in gleicher Weise mit 0,9%iger Kochsalzlösung verdünnt, auf Zusatz von Kalilauge, wenngleich nur sehr flüchtig, einen visköseren Charakter annimmt.

Untersuchungen über den Magensaft; von Adolf Bickel¹. Bisher hat man angenommen, daß der reine Magensaft lediglich eine Lösung sei, die spärlichen Formbestandteile, die man darin nachweisen konnte, mußten als zufällige Verunreinigungen angesprochen werden. Betrachtet man aber diesen reinen Magensaft durch das Ultramikroskop, so erhält man ein Bild, das an das des gestirnten Himmels erinnert. Aus den weiteren Untersuchungen des Verf. ergibt sich, daß der reine Magensaft keine einfache Lösung darstellt. Wir müssen ihn vielmehr ansehen als eine Lösung, in der kleinste korpuskuläre Elemente in enormer Zahl suspendiert sind. Er ist gleichzeitig auch eine Emulsion. Verf. nennt diese Körperchen „die ultramikroskopischen Granula des Magensaftes“. Die Vermutung liegt nahe, daß diese ultramikroskopischen Granula wenigstens zum Teil zu den Fermenten des Magensaftes in ganz besonderer Beziehung stehen. Versuche über die molekulare Konzentration des reinen Magensaftes ergaben, daß bei Fleischfütterung zu verschiedenen Perioden der Verdauung ein in seinem physikalisch-chemischen Verhalten ungleichwertiger Magensaft abgesondert wird und daß der reine Magensaft oft konzentrierter als das Blut ist.

Zur Titration des Mageninhalts bei Anwendung verschiedener Indikatoren; von B. Chajes². Unter Berücksichtigung der einschlägigen Literatur widerlegt Verf. an der Hand einer Reihe von Versuchen die Volhardsche Behauptung, daß durch das Leosche Verfahren nicht die Phosphate bestimmt werden und kommt zu dem Ergebnis, daß die Volhardsche Modifikation des Leoschen Verfahrens nur bei Anwesenheit sehr geringer Mengen von sauren Phosphaten keine saure Reaktion mehr bedingt.

1. Münch. med. Wochschr. 1904, 1642. 2. Ebenda Nr. 23.

VI. Chemie der Nahrungs- und Genussmittel.

A. Allgemeiner Teil.

Von den im Laufe des Berichtsjahres erschienenen Berichten über die Tätigkeit öffentlicher Untersuchungsanstalten sind besonders folgende zu erwähnen:

Bericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona für das Jahr 1908. Erstattet vom Vorstände Dr. A. Reinsch.

16. Jahresbericht über die Tätigkeit der Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genussmittel des Allgem. österr. Apotheker-Vereins 1908/4. Verfaßt vom Direktor der Anstalt Dr. M. Mansfeld.

Bericht der Großherzoglich Badischen Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Augustenberg über ihre Tätigkeit im Jahre 1908. Erstattet vom Vorstände Dr. J. Behrens.

Bericht über die Tätigkeit des kantonalen chemischen Laboratoriums Basel-Stadt im Jahre 1903. Erstattet von Prof. Dr. H. Kreis, Kantons-Chemiker.

Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin. 6. Band 1908. Herausgegeben von M. Delbrück, redigiert von W. Windisch.

16. Jahresbericht der Bernischen Molkereischule in Rütli-Zollikofen für Rechnungsjahr 1902 und Schuljahr 1902/3. Erstattet von Albin Peter.

17. Jahresbericht der Bernischen Molkereischule in Rütli-Zollikofen für das Rechnungsjahr 1908 und das Schuljahr 1908/4. Erstattet von Albin Peter.

Bericht der Nahrungsmittelchemischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität Bonn für die Zeit vom 1. Januar 1908 bis 31. Dezember 1908 über die für die städtische Polizeibehörde Bonn und die Bürgermeisterei Poppelsdorf ausgeführten Nahrungs- und Genussmitteluntersuchungen, erstattet von Dr. Albert Gronover, Assistent für Nahrungsmittelchemie am chemischen Institut.

Jahresbericht des Nahrungsmittel-Untersuchungsamtes der Landwirtschaftskammer für die Provinz Brandenburg über das Jahr 1903. Erstattet vom Direktor Dr. Baier.

Das chemische Staats-Laboratorium zu Bremen 1877—1901. Bericht vom Direktor Prof. Dr. Ludw. Janke.

Bericht des Senior-Analytikers vom Cap der guten Hoffnung über das Jahr 1903. Von Chas. F. Juritz.

Bericht über die Tätigkeit der chemisch-technischen Versuchsstation des Centralvereins für Rübenzucker-Industrie in der österr.-ungar. Monarchie für das Jahr 1906. Von dem Direktor Regierungsrat Friedrich Strohmayer.

Bericht über die Tätigkeit des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Chemnitz im Jahre 1908. Erstattet vom Direktor Dr. H. Lührig unter Mitwirkung des I. Assistenten Dr. F. Wiedmann.

Bericht über die Tätigkeit der landwirtschaftlichen Versuchstation Colmar i. E. für die Rechnungsjahre 1901—1903. Erstattet von Dr. P. Kulisch, Direktor der Versuchstation.

Bericht der landwirtschaftlichen Versuchstation Connecticut für das Jahr bis Ende Oktober 1903. II. Teil Nahrungsmittel. Von E. H. Jenkins, Direktor.

Bericht über die Tätigkeit des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dortmund im Jahre 1903. Erstattet vom Vorsteher Dr. Gustav Neuhoff.

Bericht über die Tätigkeit des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden 1903. Erstattet von Dr. Adolf Beythien, Direktor des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden, unter Mitwirkung von Dr. H. Hempel, I. Assistent, und Dr. P. Bohrisch, II. Assistent.

Bericht über die Tätigkeit des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Elberfeld für das Jahr 1903. Erstattet vom Stadtchemiker Dr. J. Heckmann, unter Mitwirkung vom Assistenten Dr. A. Lauffs.

Jahresbericht über die Tätigkeit des öffentlichen chemischen Untersuchungsamtes Emmerich während der Zeit vom 1. April 1903 bis 1. April 1904. Erstattet vom Leiter und Inhaber Dr. A. Olig.

Jahresbericht pro 1903 des chemisch-technischen und hygienischen Instituts Dr. Popp und Dr. Becker, Frankfurt a. M.

Bericht über die Tätigkeit der landw.-chem. Landes-Versuchs- und Samen-Kontrollstation in Graz im Jahre 1903. Vom Direktor Dr. E. Hotter.

Bericht über die Tätigkeit des milchwirtschaftlichen Instituts Hameln im Jahre 1903. Von Professor Dr. P. Vieth.

Jahresbericht der Lebensmittel-Untersuchungsanstalt der Stadt Konstanz für das Jahr 1903. Vom Stadtchemiker A. Wingler.

Tätigkeit des städtischen chemisch-bakteriologischen Laboratoriums in Lods im Jahre 1903. Von Dr. S. Serkowski

Bericht des hygienischen Kantonslaboratoriums in Lugano über das Jahr 1903. Von Dr. E. Vinassa.

35. Jahresbericht des staatlichen Gesundheitsamtes von Massachusetts.

Jahresbericht der öffentlichen Nahrungsmittel-Untersuchungsanstalt zu Mühlheim a. Rh. über das Jahr 1903. Von Dr. G. Wirtz.

Mitteilungen aus den Laboratorien und der wissenschaftlichen Station für Brauerei von Dr. Max Wallerstein, New-York. 2. Jahresbericht Juli 1904.

Bericht über die Tätigkeit der städtischen Untersuchungs-Anstalt für Nahrungs- und Genußmittel zu Nürnberg im Jahre 1903. Erstattet vom Vorstände Inspektor H. Schlegel.

Bericht über die Tätigkeit des milchwirtschaftlichen Instituts zu Proskau für das Jahr vom 1. April 1903 bis 1. April 1904. Von Prof. Dr. J. Klein, Direktor des Instituts.

Bericht über die Tätigkeit des öffentlichen chemischen Untersuchungsamtes für den Stadt- und Landkreis Recklinghausen für das Jahr 1903. Von Dr. K. Baumann.

Jahresbericht der städtischen Nahrungsmittelkontrolle Rotterdam (Holland) für 1903. Vom Dirigenten Dr. A. Lam.

Jahresbericht über die amtliche Kontrolle der Nahrungs- und Genußmittel und Gebrauchsgegenstände im Königreich Sachsen auf das Jahr 1903. Bearbeitet im Königl. Ministerium des Innern.

Jahresbericht des Nahrungsmittel-Untersuchungsamtes des Kreises Mettmann und des Stadt- und Landkreises Solingen für 1903. Von Kreischemiker Dr. O. Künmann in Vohwinkel.

Bericht über die Tätigkeit der k. k. landw.-chemischen Versuchstation in Spalato im Jahre 1903. Vom k. k. Adjunkt J. Slaus-Kautschieder.

Bericht über die Tätigkeit des städtischen chemischen Laboratoriums und Untersuchungsamtes Stuttgart im Jahre 1903. Von Dr. A. Bujard.

Jahresbericht des thurgauischen kantonalen Laboratoriums für 1903. Von A. Schmid, Kantonschemiker in Frauenfeld.

Bericht des chemischen Untersuchungsamts der Stadt Ulm. Erstattet von Hofrat Dr. Wacker.

Bericht über die Tätigkeit der K. K. landw.-chemischen Versuchsstation und der mit ihr vereinigten K. K. landw.-bakteriologischen und Pflanzenschutzstation in Wien im Jahre 1903. Erstattet von Dr. F. W. Dafert, Direktor der k. k. landw. Versuchsstation, und Dr. Karl Kornauth, Vorsteher der k. k. landw.-bakteriolog. und Pflanzenschutzstation.

20. Jahresbericht der landwirtschaftlichen Versuchsstation der Universität Wisconsin für das Jahr bis Ende Juni 1903. Von dem Direktor W. A. Henry.

Tätigkeitsbericht der Versuchsstation und Lehranstalt für Molkeereiwesen (früher milchwirtschaftliches Institut) der Landwirtschaftskammer für die Provinz Posen zu Wreschen für die Zeit vom 1. Januar 1902 bis 31. März 1903. Erstattet vom Direktor Dr. H. Thiemann.

Tätigkeitsbericht der Versuchsstation und Lehranstalt für Molkeereiwesen zu Wreschen während der Zeit vom 1. April 1903 bis Ende März 1904. Erstattet von Dr. H. Thiemann, Direktor der Versuchsstation und Lehranstalt für Molkeereiwesen.

Jahresbericht der landwirtschaftlichen Kreis-Versuchsstation, amtlichen Untersuchungsstelle der k. Zoll- und Steuerbehörde und staatlichen Auskunftsstelle für Pflanzenschutz und Pflanzenkrankheiten zu Würzburg. Erstattet von Dr. Theodor Omeis.

Das Nephelometer von Th. W. Richards und R. C. Wells¹ ist ein Apparat zum Nachweis und zur Bestimmung der Menge von als Opaleszenz bezeichneten Niederschlägen (1–2 mg in 1 l), der darauf beruht, daß diese Niederschläge Licht reflektieren, dessen Intensität unter sonst gleichen Bedingungen eine Funktion der Menge des Niederschlages ist. Die Bilder der zu untersuchenden und der Vergleichsflüssigkeit werden mittels Prismen auf ein Gesichtsfeld übertragen und verglichen.

Über die Beschaffenheit des Filtrierasbestes; von Karl Windisch². Zehn Muster von Filtrierasbesten enthielten bis zu 11 % in heißem Wasser lösliche Bestandteile, darunter solche, die der Lösung eine alkalische Reaktion verliehen. Wein griff, zum Teil recht stark, alle Asbestsorten an; das Extrakt war vermehrt, die Säure um 1–2 %₁₀₀ vermindert, die Asche durch Aufnahme von MgO und CaO aus dem Asbest erheblich erhöht und deren Alkalität vergrößert worden. Beim Filtrieren des Weines durch Asbest liegen die Verhältnisse allerdings günstiger, als bei den Versuchen, bei denen der Wein einige Tage mit dem Asbest in Berührung gelassen wurde, während er beim Filtrieren nur kurze Zeit mit dem Asbest zusammen ist. Immerhin erscheint es notwendig, die Filtrierasbeste nicht nur auf ihr Filtrationsvermögen hin zu untersuchen, sondern auch ihre Löslichkeit in Wasser und Wein festzustellen.

Um die Verbrennung organischer Stoffe zu verlangsamen, empfiehlt Duyk³ Bimsteinpulver. Schon früher hatte Geneuil hierzu Magnesiumoxyd verwendet, das aber nicht anwendbar ist, wenn man später noch den Alkaligehalt der Asche bestimmen will; auch Eisen-, Kupfer- und Zinkoxyd sind zu verwerfen. Der Bimstein wird vor dem Gebrauch grob gepulvert und geglüht. Der zu versachende Körper wird mit gleichen Gewichtsteilen Bimsteinpulver gemischt und dann der Elementaranalyse unterworfen.

Zinkoxyd als Hilfsmittel bei Aschebestimmungen. Nach Vandenberg⁴ eignet sich das Zinkoxyd als sauerstofflieferndes Mittel ganz vorzüglich bei Aschebestimmungen organischer Substanzen, z. B. Fluidextrakten,

1. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 368. 2. Wochenschrift f. Brauerei 1904, 547; d. Chem. Centralbl. 1904, II, 1621. 3. Pharm. Weekbl. 1904, 644. 4. Journ. de Pharm. d'Anvers 1904, Febr.; d. Pharm. Ztg. 1904, 298.

Säften u. s. w. Man mischt der zu veraschenden Substanz 1 bis 2% Zinkoxyd zu, befeuchtet, wenn nötig, mit Wasser und kalzinirt auf der Bunsenflamme. Hat die Gasentwicklung aufgehört, so wird das Ganze in einer Muffel zur dunklen Rotglut erhitzt. Nach dreiviertel Stunden erhält man dann eine rein weiße Asche, die im Exsikkator schnell abgekühlt und gewogen wird. Von dem Gewicht der Asche ist das des zugefügten Zinkoxyds (welches sich immer wieder regeneriert) abzuziehen. Will man die Asche analysieren, so ist sie mit heißem Wasser auszuziehen, wobei alles Zinkoxyd zurückbleibt.

Zur Bestimmung des Sandgehaltes in Handelsfuttermitteln empfiehlt O. Lührs¹ statt der bisherigen Methode der Veraschung und Behandlung mit Säure und Alkali folgendes Verfahren: 5 g des Futtermittels werden in einem Kjeldahl-Kolben mit 50 ccm konz. Schwefelsäure unter Zusatz eines Oxydationsmittels gekocht bis zur Klärung, nach dem Abkühlen mit destilliertem Wasser verdünnt und in ein Becherglas übergespült. Nach mehrfachem Dekantieren der verdünnten Säure wird der Sand in ein gewogenes Platinschälchen übergespült, getrocknet und gewogen.

Untersuchungen über die genaue Bestimmung des Schwefels in Pflanzensubstanzen und anderen organischen Stoffen; von W. E. Barlow². Beim Glühen von Pflanzenaschen ohne weitere Zusätze oder beim Entweichenlassen der entstehenden Dämpfe ist ein Verlust von Schwefel oder Schwefelsäure unvermeidlich. Es wurden die verschiedenen allgemein benutzten Methoden zur Schwefelbestimmung untersucht und gefunden, daß die sowohl theoretisch als auch praktisch beste Methode, wenn es auf absolut genaue Zahlen ankommt, die nach Barlow-Tollens modifizierte Berthelotsche Methode ist. Die Absorption der verflüchtigten Schwefelsäure erfolgt im Verbrennungsrohr selbst und zwar mittelst eines Gemisches von Natriumcarbonat und Quarzsand "Soda-Quarz". Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes von Proteinstoffen genügt auch die Osbornesche Methode der Verbrennung mit Natriumsuperoxyd, wenn sie in einer Silberschale erfolgt, zu der des Schwefelgehaltes der Kohlen auch die Methode mit Magnesia- + Natriumcarbonat nach Escha-Heath.

Die Bestimmung von Schwefel- und Phosphorsäure in Nahrungsmitteln, Fäces und Urin; von J. A. Le Clerk und W. L. Dubois³. Zur Verbrennung von Nahrungsmitteln und Fäces zur Bestimmung des Schwefels und der Phosphorsäure benutzten Verf. drei verschiedene Hilfsmittel, nämlich das Kalorimeter von Berthelot in der Atwaterschen Modifikation, daß Parrsche⁴ Kalorimeter und die Natriumsuperoxydmethode von Osborne. Das Osbornesche Verfahren gab gute Resultate, war jedoch lästig im Handhaben, während Verf. die Parrsche Methode als sehr praktisch und zuverlässig bezeichnet.

Über die organisch gebundene schweflige Säure in Nahrungsmitteln; von K. Farnsteiner⁵.

Über das Verhalten der schwefligen Säure in Nahrungs- und Genußmitteln und über die physiologische Wirkung dieser Säure; von W. Kerp⁶.

Auf einige Fehlerquellen bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl machte H. T. Brown⁷ aufmerksam. Durchläuft der mit

1. Chem. Ztg. 1904, 357. 2. Journ. f. Landw. 51. II 8. d. Biochem. Centralbl. 1904, 397. 3. Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, 1106. 4. Dies. Bericht 1903, 457. 5. Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genußm. 1904, I 460. 6. Arbeit a. d. Kaiserl. Gesundheits-Amte. Bd. XXI. Heft 2. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II 53. 7. Wochenschr. Brauerei 1904, 427.

Ammoniak beladene Wasserdampf ein nicht gekühltes Glasrohr, so wird das Glas stark angegriffen und man findet zu hohe Resultate. Eine zweite Fehlerquelle ist die, daß bei Anwendung von zu wenig Schwefelsäure das schwefelsaure Kalium sich beim Erkalten ausscheidet, leicht Verluste an Stickstoff eintreten können und zwar sollen über 90% des Stickstoffs auf diese Weise verloren gehen können. Namentlich tritt letztere Fehlerquelle bei Verbrennung von Naturprodukten ein.

Weiche Glassorten bei Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl. Nach den Versuchen von H. Schönewald und K. Barelt¹ beträgt der Fehler bei Anwendung von weichem Natronglase und Luftkühlung 0,88 bis 0,96%, bei Kaltwasserkühlung 0,7%. Bei Bestimmungen mit Jenaer Thermometerglas war sowohl bei Luftkühlung wie bei Kaltwasserkühlung die höchste beobachtete Differenz + 0,25%. Nach ihren Beobachtungen ist das Analysenresultat hauptsächlich von der gewählten Glassorte des Ammoniakdestillationsapparates abhängig. Für technisch-analytische Zwecke ist es belanglos, ob mit Luft- oder Wasserkühlung gearbeitet wird. Man darf nur gute harte Glassorten wählen, die durch Ammoniak nicht angegriffen werden.

Die Bestimmung von Stickstoff in organischen Stoffen; von H. C. Shermann und M. J. Falk². Verf. stellten vergleichende Untersuchungen über die verschiedenen vorgeschlagenen Modifikationen der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmungsmethode an einigen Naturprodukten und chemischen Körpern an. Manche stickstoffhaltige Verbindungen geben mit heißer Schwefelsäure farblose Lösungen, so daß das Verschwinden der Farbe an sich kein Anzeichen für die Beendigung der Reaktion ist. Zur vollständigen Überführung des Stickstoffs in Ammoniak ist bei den Proteinen und Amidin die Anwendung von Quecksilber und Kaliumsulfat notwendig und das Kochen muß mindestens $\frac{1}{2}$ Stunde lang nach dem Verschwinden der Farbe festgesetzt werden. Bei vielen Alkaloiden, Extrakten, wie Betain und Kreatin gibt die Verwendung von Kaliumsulfat allein oft weit bessere Resultate als die von Quecksilber. Widerstandsfähige Alkaloide und ähnlich sich verhaltende Stoffe wie Kohle u. s. w. müssen mit Schwefelsäure, Quecksilber und Kaliumsulfat mindestens 2 Stunden lang nach dem Eintritt der Entfärbung, insgesamt aber mindestens 3 Stunden lang gekocht werden. Bei Kohle werden durch vorsichtigen Zusatz von Kaliumpermanganat nach dreistündigem Kochen etwas höhere Resultate erhalten.

Zur Bestimmung des Stickstoffs empfiehlt L. Débourdeaux³ die Zersetzung der zu untersuchenden Substanz mit Kaliumhyposulfit und Kaliummonosulfid vorzunehmen. Die Substanz wird mit diesen Reagentien bis zur Trockne destilliert und der letzte Rest Ammoniak dann mit Kalilauge übergetrieben. Bei diesem Ver-

1. Chem. Ztg. 1904, Rep. 385.
1469. 3. Compt. rend. 1904, 905.

2. Journ. Amer. Chem. Soc. 1904,

fahren soll der Stickstoff nur in Form von Ammoniak erhalten werden, nicht wie beim Kjeldahlschen Verfahren zum Teil als Mono- und Trimethylamin, welche bei der Titration des Destillates störend wirken. Das Verfahren ist jedoch nur bei einer beschränkten Anzahl von Stickstoffverbindungen anwendbar.

Quantitative Bestimmung von organischem Stickstoff mit Natriumperoxyd; von F. v. Konek und A. Zöhl¹. Verff. verfahren nach folgender Methode: 0,5 g Mehl wurden getrocknet und in einem gut vernickelten Stahlzylinder mit etwa 18 g Natriumperoxyd und 1 g eines Gemisches aus Kaliumpersulfat und Weinsäure gemischt. Darauf wird der Zylinder wasserdicht verschraubt, in kaltes Wasser bis zur Zündröhre eingetaucht und das Gemisch mit Hilfe eines Stückchen rotglühenden Eisendrahtes zur Explosion gebracht. Hierbei entweicht eine Staubwolke dem Zündrohre. Der in Wasser gelöste Inhalt des Zylinders wird dann nach dem Verfahren von Devarda (Reduktion des Salpeters mit Aluminium-Kupferlegierung) weiter behandelt und das gebildete Ammoniak abdestilliert. Die erhaltenen Zahlen stimmten mit denen nach dem Verfahren von Kjeldahl ermittelten überein. Die Verff. empfehlen ihr Verfahren bei der Mehlanalyse und behaupten, es sei schneller und billiger als das Kjeldahlsche.

Verfahren zur Bestimmung der vegetabilischen Eiweißkörper; von Beulaygue². Verf. hat folgendes Verfahren zur Bestimmung der vegetabilischen Eiweißkörper ausgearbeitet, welches bei schneller Ausführbarkeit gute Resultate liefert. 1. Bestimmung des Gesamtstickstoffs. Sie geschieht nach einer der gebräuchlichen Methoden unter Anwendung von 2 g der trocknen, gepulverten Substanz. — 2. Bestimmung des Gesamt-Eiweiß-Stickstoffs. 4 g des trocknen Pulvers werden 10 Minuten lang mit 100 ccm Wasser erhitzt, man setzt dann nacheinander 0,5 g Alaun (zur Ausfällung der Phosphate) und 4 ccm Eisessig hinzu, erwärmt 5 Minuten lang, filtriert nach dem Erkalten und wäscht auf dem Filter bis zur neutralen Reaktion aus. In dem bei 100 bis 110° getrockneten Rückstand wird der Stickstoff bestimmt. — 3. Bestimmung des in Wasser unlöslichen Eiweiß-Stickstoffes. 4 g des getrockneten Pulvers werden 10 Minuten lang mit 100 ccm Wasser erwärmt und filtriert. Der ausgewaschene und getrocknete Rückstand dient zur Bestimmung. — 4. Die Menge des im Wasser löslichen Eiweiß-Stickstoffes ergibt sich aus der Differenz der beiden vorigen Bestimmungen. — 5. Bestimmung des gesamten nicht verdaulichen Eiweiß-Stickstoffes. Dieser umfaßt den Stickstoff der Nukleïne und Lecithine. Als Verdauungsfähigkeit dient eine Lösung von 1 g Pepsin und 1 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,171) in 100 ccm Wasser. Diese läßt man mit 4 g des trocknen Pulvers in einem Erlenmeyer-Kolben 12–15 Stunden lang unter gelegentlichem Umschütteln bei 37 bis 40° stehen. Die künstliche Verdauung ist als beendet anzu-

1. Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 1098. 2. Ann. chim. anal. 1904, 143; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II 544.

sehen, wenn 1 ccm der über dem Niederschlage stehenden rötlichen Flüssigkeit auf Zusatz von 3 Tropfen Salpetersäure nicht mehr getrübt wird. Jetzt wird der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser solange gewaschen, bis das Ablaufwasser chlorfrei ist. Dann wird derselbe getrocknet und zur Stickstoffbestimmung benutzt. — 6. Bestimmung des Nukleinstickstoffes (des nicht verdaulichen Eiweiß-Stickstoffes der Gruppe der Nukleine und verwandten Körper), 4 g des getrockneten Pulvers werden, wie eben beschrieben, der künstlichen Verdauung unterworfen. Der ausgewaschene und getrocknete Rückstand wird mit 50 ccm gleicher Volumina 95%igen Alkohols und Äther 24 Stunden unter zeitweisem Umschütteln dirigiert, dann abfiltriert, mit Äther-Alkohol ausgewaschen, getrocknet und zur Bestimmung verwendet. Durch die Behandlung mit Äther-Alkohol werden die Lecithine und verwandte Stoffe gelöst. 7. Der nicht verdauliche Eiweiß-Stickstoff der letztgenannten Gruppe, der Lecithin-Stickstoff wird aus der Differenz der beiden vorigen berechnet. — 8. Der Stickstoff der in Wasser löslichen Nicht-Proteide, der Amide und anderer nicht zu den Eiweißkörpern zählenden Stickstoffverbindungen, welchen man kurz mit dem Namen Amidstickstoff bezeichnet, ergibt sich aus der Differenz des Gesamt-Stickstoffes und des Gesamt-Eiweiß-Stickstoffes.

Schnelle Bestimmung von Fett mittels Tetrachlorkohlenstoff; von A. P. Bryant¹. Die Anforderungen, welche an ein ideales Lösungsmittel für Fett zu stellen sind — schnelle und vollständige Extraktion und Ungefährlichkeit — werden vom Tetrachlorkohlenstoff erfüllt. Unter den Bedingungen der gewöhnlich ausgeübten Fettbestimmungsmethode löst er in 2 Stunden dieselbe Menge Fett wie Äther in 16 Stunden. Da er verhältnismäßig schwer flüchtig ist, sind die Verluste bedeutend geringer als bei der Verwendung von Äther, Petroläther oder Schwefelkohlenstoff, von denen er sich durch seine Unentflammbarkeit vorteilhaft unterscheidet. Bei den Versuchen Verfs. wurden durch Tetrachlorkohlenstoff sowohl aus lufttrockenen wie aus wasserfreien Substanzen fast die gleichen Mengen Fett gelöst. Der einzige Einwurf, der gegen die Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff erhoben werden könnte, ist der, daß beim Trocknen des ausgezogenen Fettes die letzten Reste des Lösungsmittels schwierig entweichen. Durch zweistündiges Trocknen bei 100° hat Verf. bei seinen Versuchen stets übereinstimmende Zahlen erhalten. Erhitzen auf 120° für kurze Zeit, so daß eine Oxydation des Fettes nicht eintritt, führt auch zum Ziel.

Bestimmungen des Fettes in Schokolade, Schokoladenpräparaten, Backwaren, dicker Milch und Käse; von A. Leys². Die gepulverte oder, wenn sie zu feucht oder pastenartig ist, mit geglühtem Alaun zu einem trocknen Pulver zerriebene Masse wird in einen Kolben von 125 ccm Inhalt gebracht, alsdann ein bestimmtes Volumen Benzol hinzugefügt und dicht verschlossen unter häufigem Um-

1. Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, 568; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.-u. Genußm. 1905, I 26. 2. Annal. chim. anal. 1903, 286.

schütteln 24 Stunden stehen gelassen. Durch eine Röhre, deren Verengung durch einen Wattebausch verschlossen ist und auf den man 1 ccm hohe Schicht aus einer Mischung gleicher Teile Talkpulver und getrockneter Stärke und zuletzt ein dünnes Blättchen Filtrierpapier gebracht hat, filtriert man die Flüssigkeit ab. Von dem klaren Filtrat wird ein aliquoter Teil in einer gewogenen Porzellanschale auf dem Wasserbade abgedampft und $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden getrocknet und alsdann gewogen. Wenn P die gesuchte Fettmenge in der angewandten Menge Substanz, V das Volumen des zugesetzten Benzols, d das spezifische Gewicht des Fettes, A das Volumen der Benzollösung, die verdampft wurde und die zur

Wägung gebrachte Menge Fett bedeutet, dann ist $P = Q \cdot \frac{V}{A - Q \cdot \frac{1}{d}}$

Bei Kakaopräparaten ist das spez. Gewicht der Kakaobutter $d = 0,95$ einzusetzen, bei anderen Lebensmitteln sind die entsprechenden Werte einzusetzen.

Zur Bestimmung der löslichen Kohlenhydrate machte G. Benz¹ darauf aufmerksam, daß nach der Vorschrift der »Vereinbarungen« nicht mit Sicherheit alle in einem Untersuchungsgegenstande als lösliche Kohlenhydrate anzusprechenden Stoffe wirklich in Lösung gehen. Namentlich ist dies bei diastasierten Nährmitteln der Fall. Verf. schlägt auf Grund seiner Versuche vor, die Digestionsdauer auf 24 Stunden auszudehnen. Die bei einstündiger Digestion erhaltenen Werte sind z. B. nicht nur bei den verschiedenen Nährmitteln nicht vergleichbar, sondern schwanken sogar bei demselben Präparate je nach der Temperatur und anderen äußeren Verhältnissen.

Mitteilung über die Bestimmung von Zucker und Stärke in pflanzlichen Stoffen; von J. S. Ford². Bei der Extraktion präexistierenden Zuckers aus Getreidearten muß darauf Bedacht genommen werden, daß eine Wirkung der Enzyme auf die vorhandenen Kohlehydrate vermieden wird. Hierzu sind verschiedene Verfahren empfohlen worden, welche auf Zerstörung der Enzyme durch vorherige Behandlung mit Alkohol von verschiedener Konzentration beruhen. Verf. fand, daß Kochen mit zu konzentriertem ebenso wie mit zu verdünntem Alkohol nicht zum Ziele führt. Als am besten geeignet erwies sich eine Konzentration von etwa 95 Vol.-%. Halbstündiges Kochen mit solchem Alkohol zerstört Invertase und Diastase vollkommen. Bei sauer reagierenden Pflanzenstoffen wird zweckmäßig die alkoholische Lösung vor dem Kochen mit Ammoniak in geringem Überschuß versetzt. Das Kochen geschieht am Rückflußkühler. Die Zerstörung der Enzyme wird zweifellos durch die koagulierende Wirkung des Wassers beim Siedepunkt des 95 %igen Alkohols veranlaßt. Durch Kochen mit

1. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I 89.

2. Analyst. 1904, 277; Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genußm 1905, I 372.

Äther, Petroläther, Aceton, Benzol und Toluol konnte eine Zerstörung der Diastase in größerem Maße nicht erreicht werden.

Über die Bestimmung der Stärke durch Hydrolyse mittels Salzsäure; von A. Rössing¹. Die Stärkebestimmung durch Inversion leidet an denselben Mängeln, auf welche Verf. in seiner Mitteilung über die Dextrinbestimmung (s. unter Zucker und andere Süßstoffe) aufmerksam gemacht hat. Wendet man den Umrechnungsfaktor 0,9 an, so werden nach dem vom Verf. angegebenen Verfahren zu niedrige Resultate erhalten, während die mit dem Faktor 0,93 berechneten Werte der Wirklichkeit sehr nahe kommen. Selbstverständlich ist der Faktor 0,93 nur für die Methode Verf.s anwendbar, für jedes andere Verfahren ist ein anderer Faktor einzuführen, z. B. für die alte Sachsische Methode etwa 0,94.

Die Hydrolyse von Maltose und Dextrin durch verdünnte Säure und die Bestimmung der Stärke; von W. A. Noyes, G. Crawford, Ch. H. Jumper, E. L. Flory und B. B. Arnold². Verff. haben über den Verlauf der Einwirkung verdünnter Säuren auf Maltose und Dextrin unter besonderer Berücksichtigung der Zeitdauer der Hydrolyse, im Hinblick auf die Stärkebestimmung, Untersuchungen angestellt. Die bei der Stärkebestimmung übliche Menge Säure ist ohne Einwirkung auf Glykose, selbst bei mehrstündigem Erhitzen. Die Neutralisation der sauren Glykoselösung darf nur in der Kälte geschehen und ein Teil der Säure (ca. 10 %) ist in freiem Zustande zu belassen. Um bei der Hydrolyse der Maltose und des Dextrins gleiche Bedingungen zu haben wie bei der Hydrolyse der durch Diastase umgewandelten Stärke, wurde die Methode von Defren gewählt, bei welcher die Zeitdauer des Erhitzens im Wasserbade für sämtliche Zuckerarten die gleiche ist. Das Maximum der reduzierenden Kraft der hydrolytischen Umwandlungsprodukte der Maltose wurde nach einstündigem Erhitzen der sauren Maltoselösung im kochenden Wasserbade oder nach halbstündigem Erhitzen auf 111° erreicht. Längeres Erhitzen verursacht eine Abnahme der Reduktionskraft. Die Hydrolyse des Dextrins geht langsamer von statten und erst nach zweistündigem Erhitzen ist das Maximum an reduzierenden Umwandlungsprodukten erreicht. Die Reduktionskraft der Umwandlungsprodukte der Stärke durch Malzextrakt entsprach derjenigen einer Mischung von 74 bis 78 % Maltose und 26–22 % Dextrin. Das Maximum der Reduktion wurde bereits nach einstündigem Erhitzen mit Säure erhalten, da längeres Erhitzen mit Verlusten an Maltose verbunden ist, welche die Zunahme der Reduktion durch die Umwandlungsprodukte des Dextrins beim längeren Erhitzen ausgleichen. Bemerkenswert ist, daß beim direkten Erhitzen der Maisstärke mit verdünnter Säure selbst nach 4 Stunden eine Abnahme der Reduktionskraft (nach 1 Stunde 97 %, nach 4 Stunden 98 %) nicht

1. Ztschr. f. öffentl. Chem. 1904, 61. 2. Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, 266; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II. 362.

eintrat. — Verff. folgern aus ihren Untersuchungen, daß bei der gewöhnlichen Stärkebestimmung das Erhitzen mit Säuren (10% Salpetersäure vom spez. Gew. 1,125) nicht länger als eine Stunde geschehen darf, und daß bei der Neutralisation nur etwa 90% abzustumpfen sind.

Über die zur Gruppe der stickstofffreien Extraktstoffe gehörenden Pflanzenstoffteile; von E. Schulze¹. Verff. teilt die stickstofffreien Extraktstoffe in drei Abteilungen: 1. in Wasser lösliche Substanzen, 2. in Wasser unlösliche aber durch diastatische Enzyme lösbare Substanzen und 3. unlösliche oder schwer lösliche Kohlehydrate. Zur ersten Gruppe gehören besonders die Saccharose und die sie meist begleitenden Polysaccharide wie Melitose, Stachyose, Lupeose und Sekalose. Diese und noch andere wenig erforschte Kohlehydrate scheinen in der Pflanze in bedeutend größerer Menge vorzukommen als die Saccharose. Zur zweiten Gruppe gehört nur das Stärkemehl. Verff. machte auf die Fehlerquelle aufmerksam, welche der üblichen Bestimmung des Stärkemehls mittels der Diastase anhaftet. Der Fehler ist aber ein nur geringer, wenn man die Einwirkung der Diastase bei 60—65% vor sich gehen läßt, und zwar nicht länger als nötig. Zur 3. Gruppe gehören die in Wasser unlöslichen, von Diastase langsam, durch Mineralsäuren schnell hydrolysierbaren Hemicellulosen wie Galaktan, Dextran, Laevulan, Marman, Araban und Xylan. Namentlich das bei der Hydrolyse Galaktose liefernde Galaktan scheint als Zellwandbestandteil vieler Pflanzensamen weit verbreitet zu sein. Die Pentosane Araban und Xylan kommen besonders in den Samenschalen der Gramineen vor. Schließlich machte Verff. noch einige Bemerkungen zu der quantitativen Bestimmung der Hemicellulosen. Annähernd lassen sich diese bestimmen aus der Differenz zwischen dem durch Behandeln der fettfreien Pflanzenteile mit Diastaselösung bei 60° verbleibendem Rückstande und bei der gewöhnlichen Rohfaserbestimmung erhaltenen Cellulose.

Zur Beschleunigung der Rohfaserbestimmung nach der Weender-Methode empfiehlt Holldack² den Bodensatz absichtlich aufzurühren und den Saugtrichter bis auf den Boden zu führen, wobei durch mehrmaliges Auf- und Abwärtsbewegen bewirkt wird, daß von dem Niederschlage nichts unter der Filterfläche sitzt. Dann kann die Flüssigkeit schnell und gefahrlos abgesaugt werden.

Eine neue Methode der quantitativen Cellulosebestimmung in Nahrungsmitteln und Fäces; von O. Simon und H. Lohrlich³. Verff. empfehlen folgende Methode: 10 g fein gepulverte bei 100° getrocknete Substanz werden eine Stunde lang mit 50%ige Kalilauge im kochenden Wasserbade digeriert und nach dem Erkalten der Masse mit 3—4 ccm Wasserstoffsuperoxyd versetzt, wobei eine starke Erhitzung eintritt und die inkrustierenden Ligninsubstanzen in Lösung gehen. Die letzten Reste ungelöster Bröckchen können

1. Journ. Landw. 1904, 1. 2. Chem.-Ztg. 1903, 1084.

3. Ztschr. physiol. Chem. 1904, 55.

durch $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ stündiges Erhitzen im kochenden Wasserbade in Lösung gebracht werden. Je nach der Natur der Cellulosen ist ein mehr oder weniger großer Anteil ebenfalls in der Lösung enthalten und aus dieser durch Zusatz des halben Volumens Alkohol ausfällbar. Da sich konzentrierte Kalilauge und Alkohol schwer mischen, so empfiehlt sich ein Zusatz von 6—7 ccm Eisessig. Die gelöste Cellulose fällt aus der gleichmäßigen Mischung in Form eines weißen Pulvers aus, das nach dem Absetzen auf einem gehärteten Filter mit Hilfe der Saugpumpe gesammelt, dann mit Wasser angerührt und auf ein gewogenes Filter gebracht wird, auf welchem es durch Auswaschen mit verdünnter Essigsäure, Alkohol und Äther von Phosphaten und anderen Verunreinigungen befreit wird. Die so erhaltene Cellulose stellte ein weißes filziges Pulver dar, welches höchstens 1% Stickstoff enthielt.

Über die Untersuchung der sogen. Rohfaser und der Kohlehydrate in Futterstoffen mit einem Versuche, ihre Komponenten zu bestimmen; von P. Schweitzer¹. Verf. hat den Gehalt einer Anzahl Grünfutterstoffe an Rohfaser sowohl nach der offiziellen Methode, als auch nach dem Chlorat- und Bromverfahren bestimmt und die erhaltenen Fasern bezüglich ihrer elementaren Zusammensetzung, ihres Wärmewertes und Verhaltens gegen Schweitzers Reagens, sowie ihres Pentosangehaltes untersucht. Die Ergebnisse sind in mehreren Tabellen niedergelegt. Die offizielle und die Chloratmethode gaben im Durchschnitt nicht viel von einander abweichende Resultate, die Brommethode bedeutend höhere Zahlen, da bei diesem Verfahren die Pektinstoffe nicht gelöst werden. Die Elementaranalyse zeigte, daß keine der drei Methoden reine Cellulose liefert und die Bestimmung der Verbrennungswärme ergab, daß die offizielle Methode Rohfaser mit zu hohem Kohlenstoffgehalt liefert. Beim Auflösen in ammoniakalischer Kupferoxydlösung blieben von der nach der letzteren Methode erhaltenen Rohfaser im Durchschnitt 14,07%, von den beiden anderen 2,29 und 3,28% ungelöst. Die Bestimmung der Pentosane in den Rohfasern nach der Phenylhydrazin-Methode ergab bei der offiziellen Methode im Durchschnitt 14,04%, beim Chloratverfahren 16,04% und beim Bromverfahren 25,03% Pentosane. Die letztere Zahl ist höher als die anderen, weil auch Pektosen, welche in der beim Bromverfahren erhältlichen Rohfaser enthalten sind, Furfurol liefern. Die Menge der Pektosen ergibt sich aus der Differenz zwischen den beim Bromverfahren und der offiziellen Methode erhaltenen Rohfasern. Verf. unterscheidet zwischen *Fibro-Pentosan*, *Pekto-Pentosan* und dem Pentosan der unbestimmten Kohlehydrate, deren Werte im Durchschnitt aller Versuche zu 13,43, 26,23 und 54,73% vom Gesamtpentosan ermittelt wurden. Ohne Berücksichtigung der Pentosane fallen die Stärkebestimmungen zu hoch aus. Nach-

1. Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, 262; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.-u. Genußm. 1904, II 363.

stehendes Beispiel (Rotklee) zeigt, wie Verf. die Zerlegung der Kohlehydrate darstellt:

Nach dem alten Verfahren	Nach dem Verfahren des Verf.s	
Rohfaser 25,84 % Kohlehydrate 49,20 %	Reine Faser 22,84 % Fibro-Pentosan 3,00 % Pektose 3,08 % Pekto-Pentosan 2,11 %	Pentosan 8,96 % Zucker 3,86 % Stärke 12,01 % Unbestimmte Kohlehydrate 19,19 %

Die Bestimmung der Alkalien, insbesondere in Pflanzensubstanzen; von H. Neubauer¹. Die organische Substanz wird, ähnlich wie bei der Kjeldahlschen Stickstoff- und der Neumannschen Phosphor-Bestimmung, in einem Kolben mit Salpeterschwefelsäure verbrannt, die Sulfatlösung in einer Platinschale eingeeengt und die überschüssige Schwefelsäure verjagt. Nach dem Abscheiden des Magnesiums mittels Calciumhydroxyd (Kalkmilch), wiederholtem Ausfällen des Calciums mittels Oxalsäure und Ammoniak wird die Summe der Alkalien durch Wägen der Sulfate ermittelt. In ihnen wird dann nach einem vom Verf. früher² beschriebenen Verfahren das Kalium durch Wägung des als K_2PtCl_6 abgeschiedenen Pt bestimmt.

Der Nachweis sehr geringer Kupfermengen auf physiologischem Wege ist E. Ewert³ gelungen. Es wurde häufig beobachtet, daß in Blättern, die mit Bordelaiser Brühe behandelt waren, eine Stärkeanhäufung stattfand. Verf. nimmt an, daß sie auf einer Vergiftung der zur Ableitung der Stärke notwendigen Diastase beruht. Es wurde eine stark verdünnte Stärkelösung mit einer kleinen Menge Diastase und einem Tropfen Kupfersulfatlösung versetzt und nach einiger Zeit mit Jodlösung auf die Hydrolisierung der Stärke geprüft. 7 Proben, denen 0,0000051 mg $CuSO_4$ zugesetzt war, färbten sich nach 1 Stunde 20 Minuten bei Jodzusatz deutlich blau, während von 7 Kontrollproben 3 farblos blieben und 4 nur hellrötlich wurden.

Zur Bestimmung des Zinns in Nahrungsmitteln empfiehlt van de Velde⁴ folgendes Verfahren: Man verbrennt 50 g der getrockneten Substanz in einer Porzellanschale bei dunkler Rotglut, zieht die Kohle mit starker Salzsäure aus und prüft die erhaltene Lösung in bekannter Weise auf Zinn. Zur quantitativen Bestimmung soll die Substanz bis zum konstanten Gewichte getrocknet und grob gepulvert werden. 10 g davon in einem Erlenmeyer-Kolben, dessen Öffnung mit einem Trichter bedeckt wird, mit 50 ccm Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) übergossen und auf der Asbestplatte etwas erwärmt. Nach dem Aufhören der Reaktion werden weitere 50 ccm Salpetersäure und 10 g Substanz zugesetzt. Nach dem Nachlassen der Reaktion und Erwärmen über kleiner Flamme setzt man nochmals 50 ccm Salpetersäure zu. Nach 12 Stunden ist die Substanz gelöst, der gesamte Kolbeninhalt wird in eine Porzellanschale übergeführt und auf dem Wasserbade zur Sirupdicke eingedampft, der Rückstand mit Wasser auf ein aschefreies Filter gebracht, dieses im Platintiegel verascht, die Kieselsäure durch Abrauchen mit Fluorammonium entfernt und die Zinnsäure gewogen. In Brot

1. Ztschr. f. anal. Chem. 1904, 14.

2. Ebenda 1900, 487.

3. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 355.

4. d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 676.

wurden auf diese Weise 0,017—0,031 %, in Pfefferkuchen 0,0275 % Zinn gefunden.

Die Prüfung der Nahrungsmittel auf Teerfarbstoffe und Salicylsäure geschieht nach La Wal¹ bequem in folgender Weise: Flüssigkeiten verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser; feste Stoffe werden im vierfachen Volumen Wasser gelöst. Die Lösungen sind, wenn nötig, durchzusehen. Etwa 100 ccm desselben werden mit 4 ccm 10%iger Salzsäure versetzt; dann gibt man etwas durch Kochen mit Ätznatron und Auswaschen entfettete Wolle dazu und erhitzt fünf Minuten zum Kochen. Die Wolle wird nun herausgenommen, gewaschen und hierauf in salzsäurehaltigem Wasser fünf Minuten gekocht. Waren keine fremden Farbstoffe vorhanden, so bleibt die Wolle entweder ungefärbt oder färbt sich nur schwach rötlich oder bräunlich. Bei Gegenwart von Teerfarbstoffen dagegen zeigt sie die entsprechende Farbe deutlich und lebhaft. Zur Bestätigung der fremden Farben wird die Wolle dann mit Wasser gut ausgewaschen und mit wenig konzentriertem Ammoniak behandelt. Pflanzliche Farbstoffe werden dabei nicht gelöst, wandeln sich aber in grün, rot oder gelb um. Teerfarbstoffe oder Anilin dagegen ändern ihre Farbe nicht, lösen sich aber, besonders beim Erhitzen, und können nach Ansäuern der Lösung wieder auf frische Wolle ausgefärbt werden. Zur Prüfung auf Salicylsäure behandelt man das Material wie vorher, säuert aber nicht mit Salzsäure, sondern mit Schwefelsäure an. 50 ccm der Lösung schüttelt man in einem graduierten Zylinder mit etwa dem vierten Teil Äther aus. Aus 10 ccm der Ätherschicht wird der Äther dann bei niedriger Temperatur abgedunstet und im Rückstand die Salicylsäure durch Eisenchlorid nachgewiesen. Bei gerbstoffhaltigen Materialien muß vor dem Ansäuern mit Schwefelsäure das Tannin durch Bleiacetat ausgefällt werden.

B. Spezieller Teil.

Milch.

Kuhmilch als Säuglingsnahrung; von v. Soxhlet².

Über Säuglingsernährung mit gelabter Vollmilch; von Therese Oppler³.

Die gesundheitliche Überwachung des Verkehrs mit Milch; von Dunbar⁴. Verf. stellte folgende von ihm eingehend begründete Leitsätze auf: 1. Die derzeitigen städtischen Milchversorgungsverhältnisse genügen nicht den hygienischerseits zu stellenden Anforderungen. 2. Aus der großen Zahl der Sterbefälle von künstlich

1. Amer. Journ. of Pharm. 1904, No. 10; d. Pharm. Ztg. 1904, 1042.

2. Münch. med. Wochenschr. 1903, 2051; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 484. 3. Inaug.-Diss. Breslau 1903; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 374. 4. Vierteljahrschr. f. öffentl. Gesundheitspf. 1904, 91.

ernährten Säuglingen durch den Genuß verdorbener Milch geht hervor, daß die Sanierung der Milchversorgungsverhältnisse eine wichtige Aufgabe der Städtehygiene darstellt. 3. Es ist sehr wohl möglich, die Städte mit einer namentlich auch für die Kinderernährung geeigneten, allen gesundheitlichen Anforderungen entsprechenden Milch zum für Marktmilch üblichen Preise zu liefern. 4. Daß diese Möglichkeit unbenutzt bleibt, liegt begründet in der auf Unkenntnis beruhenden Gleichgültigkeit der städtischen Konsumenten und in der Tatsache, daß die städtischen Behörden noch keinen genügenden Einfluß auf die Milchproduktions- und Transportverhältnisse haben. 5. Die übliche Überwachung des Milchverkehrs ist eine ungenügende. 6. Die Schwierigkeiten, welche einer einheitlichen Überwachung der ganzen Produktions-, Transport- und Verkehrsverhältnisse der für den städtischen Konsum bestimmten Milch entgegenstehen, sind auf reichsgesetzlichem Wege zu beseitigen. 7. Die Überwachung läßt sich regeln durch Einsetzung geeignet zusammengesetzter Kommissionen.

Ein Beitrag zur Frage der Wirkung höherer Temperaturen auf Tuberkelbasillen in der Milch: von Chr. Barthel und O. Stenström¹. Verff. fanden, daß die Tuberkelbasillen ein 1—10 Minuten langes Erhitzen auf 80° nur in den Fällen überstehen, in denen infolge saurer Reaktion der Milch eine Gerinnung stattfindet, daß dagegen alkalische Reaktion sie nicht schützt. Die in der Praxis meist zur Ausführung kommende 1½—2 Minuten dauernde Erwärmung auf 80° ist daher als ausreichend zu betrachten.

Über die Abtötung von Tuberkelbasillen in erhitzter Milch: von W. Rullmann². Die Versuche von Verff. beweisen, daß die einstündige Erhitzung von Milch bei 68° C. unter ständigem Hin- und Herbewegen zur Abtötung von Tuberkelbasillen vollkommen hinreicht. Hervorzuheben ist, daß eine sorgfältig bei dieser Temperatur erhitzte und rasch wieder abgekühlte Milch durch den Geschmack von der zu ihrer Herstellung dienenden Rohmilch gar nicht oder kaum zu unterscheiden ist, und daß ferner, außer Abtötung der Krankheitserreger, bei dieser Herstellungsmethode der Eiweiß- und Lecithingehalt keine oder nur eine ganz geringe Beeinflussung erleidet und ebensowenig eine Schädigung des Enzyms eintritt, welche letztere Eigenschaften durch eine, wenn auch nur ganz kurze Erhitzung auf oder über 69° verloren gehen.

Die Pasteurisierung der Milch: Die Bedingungen und technischen Verfahren, welche eine sichere Abtötung pathogener Bakterien der Milch gewährleisten, ohne den Wert der Molkeerzeugnisse zu vermindern; von M. Heuseval und G. Mullie³. Verff. brachten eine Zusammenstellung der wichtigsten allgemein bekannten Verfahren und Apparate zur Abtötung der pathogenen Bakterien in der Milch und in Molkeerbetriebe. Von eigenen Beobachtungen haben folgende Interesse: Die Gelbfärbung der Milch beim Kochen wird durch die Einwirkung der saueren Phosphate auf das Kasein hervorgerufen. Milchserum gibt an freier Luft oder im zugeschmolzenen Glase auf 60° erhitzt einen geringen Niederschlag (Laktalbumin); ein Teil des Albumins bleibt in Lösung. Auf Milch, die an freier Luft auf 60° erwärmt wird, entsteht eine Haut,

1. Rev. Génér. du Lait 1904, 97. 2. Münch. med. Wochenschr. 1904, 508. 3. Rev. Générale du Lait 1903, 73. 97. 121; d. Ztschr. f. Unt. ters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 574.

deren Trockenmasse aus 45,42 % Fett, 50,86 % Kasein und Albumin und 3,72 % Asche besteht. In geschlossenen Gefäßen bildet sich die Haut auch bei 100—110° nicht, ferner nicht, wenn die Milch beim Erwärmen bewegt wird. Gekochte Milch rahmt schlechter auf als rohe, da ihre Viskosität um $\frac{1}{10}$ größer geworden ist. Beim Kochen wird Schwefelwasserstoff abgespalten; in sterilisierter Milch ist solcher stets enthalten. Bei 80° werden die Enzyme der Milch zerstört. Das im Haushalt übliche Aufkochen der Milch genügt für die Abtötung der Tuberkelbazillen. Die Milch verweilt unter diesen Umständen 5 Minuten bei 80—98°, $2\frac{1}{2}$ Minuten bei 90—98° und bei der Abkühlung nochmals 12 Minuten bei 98—80°. Eine vollständige Sterilisierung nach dem sogen. diskontinuierlichen Verfahren ist in der Praxis auf Grund der bisher in die Öffentlichkeit gelangten Angaben nicht möglich. Die Abrahmung der Milch ist bei 85° vollständiger als bei 35°.

Kontrolle der pasteurisierten und gekochten Milch: von H. M. Kroon¹.

Zur Unterscheidung gekochter und nicht gekochter Milch bediente sich J. v. Itallie² mit Erfolg eines Acetonauszugs aus Guajakholz. Das gepulverte Holz wurde mit 10 T. Aceton 5—10 Minuten durchgeschüttelt und dann filtriert. Man mischt dann 10 ccm Milch mit einigen Tropfen 0,2 % iger Wasserstoffsuperoxydlösung und 1 ccm des Guajakauszugs. In drei Minuten tritt die charakteristische Blaufärbung ein, wenn die Milch nicht abgekocht war. Schärfer tritt die Reaktion noch auf, wenn man die Guajakholztinktur einfach auf die Milch aufschichtet, wobei die Grenzzone sich schön blau färbt.

Zur Unterscheidung von roher und gekochter Milch empfehlen Arnold und Mentzel³ das p-Diäthyl-p-phenylendiamin und das p-Diamidophenylaminhydrochlorid, welche beide von Th. Schuchardt in Görlitz zu beziehen sind. Beide geben auf Zusatz von Wasserstoffperoxyd mit roher Milch starke Rot- bzw. Blaugrünfärbung. Mit Wasserstoffperoxyd allein reagieren sie nicht. 10 ccm Milch werden mit einem Tropfen 4—5 % iger Wasserstoffperoxydlösung und mit 6—8 Tropfen einer 2—3 % igen Lösung des p-Diäthylamins oder einer schwach salzsauren gesättigten Lösung des p-Diamidophenylaminhydrochlorids versetzt. Mit diesen Reagentien ist noch ein Zusatz von 2 % roher Milch zu gekochter nachweisbar, wobei die Färbung nach etwa 3 Minuten stark eintritt. Andererseits kann man auch die Körper zum Nachweise von Wasserstoffperoxyd in Milch benutzen, da sie mit roher Milch allein keine Färbung geben. Zum Nachweise von Wasserstoffperoxyd in gekochter Milch muß man noch etwa 15 % rohe Milch zusetzen.

Über den Keimgehalt pasteurisierter Milch. Swellengrebel⁴ hat eine größere Anzahl derartiger Milchproben des Handels untersucht; er führt die zum Teil hohen Keimzahlen auf nicht genügend

1. Landbouwkundig Tijdschrift 1904, 51; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 160. 2. Pharm. Weekbl. 1903, No. 52; d. Pharm.

Ztg. 1904, 124. 3. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903, 548.

4. Centralbl. f. Bakteriologie II, 1904, 440.

hohes oder nicht genügend langes Erhitzen — wenn man bei 60 bis 65° C. pasteurisieren will — zurtück. Vor allem sind es aber gewisse Bakterienasyle, d. h. versteckte Stellen, an denen sich eingetrocknete Bakterien finden, die naturgemäß in diesem Zustand der Hitze widerstehen können. Solche sind einmal nach den Versuchen des Verf.s die Gummiringe an den Flaschenverschlüssen. Sind diese rissig, so können in ihnen sehr wohl Bakterien die Pasteurisierung überdauern, sogar Coli-Arten. Vorbeugungsmittel ist Waschen mit heißer Sodalösung. Als zweite Ursache für Bakterienreichtum gelten ungenügend gereinigte Flaschen. Wenn benützte Flaschen offen gestanden haben und Milch an ihrer Innenseite angetrocknet ist, so muß diese sorgsam mit Sodalösung entfernt werden. Endlich sind, wie bekannt, die sich beim Erhitzen bildenden Milchhäutchen und ebenso der feinblasige Schaum der erhitzten Milch geeignete Stätten, in denen eingehüllte Bakterien die Hitze überdauern können. Das beständige Bewegen der Milch beim Pasteurisieren läßt zwar die Häutchenbildung vermeiden, am sichersten erhält man aber, da fast alle Milchbakterien bei verhältnismäßig niedriger Temperatur sterben, durch längeres Erhitzen auf 60—65° unter Anwendung großer Reinlichkeit eine wirklich keimfreie Milch.

Der Übergang von Heilmitteln in die Milch. L. van Itallie¹ machte hierüber folgende Mitteilungen: Um Anhaltspunkte darüber zu gewinnen, welchen Einfluß giftige, den Kühen eingegebene Arzneimittel auf die Beschaffenheit der Milch ausüben, wurden einer jungen Kuh Physostigmin, Pilokarpin und Morphinum eingespritzt, sowie Opium, Natriumsalicylat, Salol, Terpentinöl und Kaliumjodid innerlich eingegeben; die von der Kuh gelieferte Milch wurde auf die Gegenwart des angewendeten Präparates untersucht. Nach dem Eingeben von Kaliumjodid ließen sich ganz geringe Spuren Jod in der Milch nachweisen; in allen übrigen Fällen war ein Übergang des Präparats in die Milch nicht wahrzunehmen.

Vom Übergang des Nahrungsfettes in die Milch: von S. Gogitidse². Bei der Fütterung von Leinöl an Hündinnen und Schafen fand Verf. nach der Leinölfütterung ein sofortiges Ansteigen der Jodzahl des Milchfettes zuweilen bis auf das Doppelte. Während der Fütterung hält sich die Jodzahl auf einer gewissen Höhe, um nach dem Aussetzen der Fütterung verhältnismäßig langsam und stufenweise abzufallen. Das Steigen der Jodzahl des Milchfettes zeugt von der Zunahme der in demselben enthaltenen ungesättigten Fettsäuren. Von solchen ist im Milchfette nur Oleinsäure normalerweise bis zu 49,1% vorhanden. Auf eine Vermehrung der Oleinsäure läßt aber die Verfütterung von Leinöl deswegen nicht schließen, weil die Jodzahl in den Versuchen des Verf.s eine solche Höhe zeigt, daß, selbst wenn das gesamte Milchfett aus reiner Ölsäure bestände, die vom Verf. erhaltene Jodzahl nicht erreicht würde. Demnach nimmt der Verf. das Auftreten von ungesättigten Säuren höherer Ordnung, Leinöl- und Linolensäure, in die Milch der Versuchstiere an. Er berechnet einen Gehalt von 88% Leinölbestandteilen im Milchfett. In dem Depotfett des Tieres werden diese Leinölbestandteile längere Zeit zurückgehalten. Das Milchfett sättigt sich viel schneller mit dem zugeführten Nahrungsfett (Leinöl), als das Depotfett. Es muß also das Nahrungsfett nicht nur durch die Fettdepots,

1. Pharmac. Weekbl. 1904, 506.
27, 353; d. Biochem. Centralbl. 1904, 365.

2. Ztschs. f. Biolog. 1904 (N. F.)

sondern in noch weit höherem Grade direkt in die Milch übergehen. Ob das Nahrungsfett als Neutralfett oder in Gestalt seiner Komponenten übergeht, ließ sich noch nicht entscheiden. Interessant ist, daß die Laktation unter der Einwirkung der Leinölfütterung schwächer wurde. Eine Erklärung hierfür ließ sich bisher nicht auffinden.

Einige Versuche über den Übergang von Riech- und Farbstoffen in die Milch; von Dombrowsky¹. Verf. stellte Fütterungsversuche mit einer Ziege an um festzustellen, in welcher Weise Farb- und Riechstoffe enthaltende Futtermittel auf die Milch einwirken. Die Milch nahm den Geruch der Futtermittel an. Der Geruch nach Anis und Fenchel war nicht unangenehm und verschwand beim Kochen. Dagegen blieb der Knoblauchgeruch auch nach dem Kochen und Abkühlen über 15 Stunden und die Milch schmeckte ekelhaft. Eine Farbenänderung der Milch durch Futtermittel trat in der Milch nur nach Fütterung von gelben Rüben und von *Acidum chrysophanicum* ein. Den Geruch des Aufbewahrungsraumes nimmt die Milch schnell auf, so z. B. Jodoform, Anisöl, Karbolsäure, Formalin und Terpentinöl.

Untersuchungen über den Einfluß des Nahrungsfettes und einiger Futterbestandteile auf die Milchproduktion; von A. Morgen, C. Beger und G. Fingerling².

Über die Zusammensetzung von Milch und dem von dieser gewonnenen Rahm, sowie der aus diesem gewonnenen Butter in ungesalzenem und verschieden stark gesalzenem Zustande; von Johs. Siedel³.

Beobachtungen über die Schwankungen der Menge und der Zusammensetzung der Sammelmilch einer Milchviehherde bei Weidengang unter besonderer Berücksichtigung des Weidewechsels und der Witterung; von A. Kirsten⁴.

Über die Zusammensetzung der Milch; von H. D. Richmond⁵. Die Durchschnittsergebnisse der Analysen von 15313 Milchproben waren: Spez. Gewicht 1,0322; feste Bestandteile 12,78 %; Fett 3,83 %; feste Bestandteile außer Fett 8,95 %. Die Morgenmilch war, wie gewöhnlich, fettärmer als die Abendmilch (3,62 : 4,05 %). Die fettärmste Milch war im Juni (3,64 %). die reichste im Oktober und November (4,07 %). Die Durchschnittsintervalle zwischen der Melkzeit morgens und abends waren 10,8 Stunden, bezw. abends bis morgens 13,2 Stunden. Wenn diese Intervalle weniger gleichmäßig gemacht wurden, so neigte die Morgenmilch dazu, ärmer und die Abendmilch reicher zu werden. Verf. widerspricht der Meinung von Storch, daß die Milchkügelchen von einer halbfesten Schleimhülle umgeben seien, und hält diese Membran nur für eine kondensierte Flüssigkeitsschicht von Milchserum.

Die Zusammensetzung der Milch in Nord-England; von S.H. Collins⁶. Die Untersuchungen wurden an 2 Herden von 12 und 22 Kühen in der Zeit von Januar bis September ausgeführt. Aus den Untersuchungsergebnissen geht hervor, daß einige Kühe große Regelmäßigkeit, andere starke Schwankungen aufwiesen. Die Schwankungen in der Zusammensetzung der Misch-

1. Arch. Hyg. 1904, 183. 2. Landw. Versuchstat. 1904, 1.

3. Molk.-Ztg. Berlin 1904 169. u. 181; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 154. 4. Landw. Jahrb. 1904, 925; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I 558. 5. Analyst 1904, 180.

6. Journ. Soc. Chem. Ind. 1904. 3.

milch (von je 12 Kühen) waren bedeutend geringer als die bei den einzelnen unregelmäßigen Kühen beobachteten. Der Gehalt an fettfreier Trockensubstanz nahm mit vorschreitender Jahreszeit leicht ab. Im allgemeinen sind die beobachteten Schwankungen so unregelmäßig, daß sie ganz zufälliger Art zu sein scheinen. Im ganzen hielten sich von 984 Milchproben 96 (etwa 10% in Bezug auf Fett und fettfreie Trockensubstanz unter den als normal angenommenen Werten. Die Milch der Kühe im Norden Englands ist durchschnittlich nicht so gehaltreich als derjenigen im Süden, und darf daher nicht nach denselben Normen beurteilt werden.

Alkohol als Reagens auf saure Milch. F. Reiss¹ machte darauf aufmerksam, daß man stets den zu verwendenden Alkohol zu prüfen hat.

Untersuchungen über die Zersetzung der Milch: von H. Fissier und P. Gasching².

Die Vorgänge bei der Zersetzung und Gerinnung der Milch: von R. Thiele³. Verf. bestätigte die Untersuchungsergebnisse von Kozai, wonach bei spontaner Milchgerinnung bei Zimmertemperatur in erster Linie Rechtsmilchsäure auftritt, während die im Brutschrank gesäuerte Milch nur die inaktive Form aufweist. Bleibt die Milch jedoch über 168 Stunden stehen, so gewinnt die inaktive Milchsäure das Übergewicht und nur noch Spuren von Rechtsmilchsäure bleiben mit dieser vergesellschaftet. Bakteriologisch fand sich in Zimmertemperatur der *Bacillus acidiparalactici* Kozai, in Bruttemperatur der *Bacillus acidilactici* K. vorherrschend. Wurden die Versuche mit steril gewonnener oder sterilisierter Milch vorgenommen, so wurde nach Zusatz von *B. acidiparalactici* sowohl bei Zimmer- wie bei Brutwärme reine Rechtsmilchsäure nachgewiesen. Das genannte Bakterium scheint imstande zu sein, die inaktive Milchsäure in seine Komponenten zu zerspalten und die linksdrehende Modifikation zu verarbeiten; weitere Versuche darüber sind in Aussicht gestellt.

Über die Gerinnung der Milch: von A. S. Loevenhart⁴. Die Metalle lassen sich in Bezug auf die Wirkung ihrer Salze auf Kasein und Parakasein in drei Gruppen fassen. Die Salze der ersten Gruppe fallen weder Kasein noch Parakasein; die der zweiten fallen das Parakasein rasch aus seinen Lösungen bei Zimmertemperatur, das Kasein nur nach längerem Stehen bei 40° C. oder bei höherem Erhitzen; die der dritten koagulieren beide Körper prompt bei Zimmertemperatur. Zur ersten Gruppe gehören Natrium-, Kalium- und Ammonium-, zur zweiten die Lithium-, Beryllium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium-, Baryum-, Mangan-, Ferro-, Kobalto- und Nickelosalze, der dritten Gruppe fallen alle anderen Schwermetalle mit Einschluß von Ferrioxiden zu. Mit dem Fortschreiten von den stärkeren zu den schwächeren Metallen macht sich eine Steigerung der fällenden Wirkung ihrer Salze auf Kasein und Parakasein geltend. Die Fällung des Parakaseins durch alle Fällungsmittel kolloidaler Substanzen, wie Säuren, Salze und Alkohol, vollzieht sich mit größerer Leichtigkeit als die des Kaseins. Hieraus wird geschlossen, daß das Parakasein in seinen Lösungen in größeren Lösungsaggregaten existiert als das Kasein. Daß Kasein und Parakasein verschiedene Körper sind, ist nicht bewiesen, da alle zwischen beiden gefundene Unterschiede physikalischer Natur sind, die leicht durch die Hypothese erklärt werden können, daß sie beide Modifikationen einer und derselben Substanz sind. Gründlich entkalkte Milch wird durch Salze folgender Metalle gefällt: Calcium-, Strontium-, Baryum-, sowie Mangan-, Ferro-, Kobalto- und Nickelosalze. Dies scheint für die Theorie zu sprechen, nach der die Gerinnung der Milch zum großen Teile von einer Änderung im

1. Pharm. Ztg. 1904, 818. 2. Ann. Instit. Pasteur 1903, 540; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 282. 3. Ztschr. f. Hygiene 1904, 46, Hft. 3; d. Biochem. Centralbl. 1904, 743. 4. Ztschr. f. physiol. Chem. 1904, B. 41, 178.

Arrangement ihrer mineralischen Bestandteile abhängt, ohne daß jedoch diese Theorie imstande wäre, den Prozeß der Gerinnung vollständig zu erklären. Die Gerinnung abgestandener Milch beim Erhitzen ist indirekt verursacht durch die in solcher Milch entstandene Säure; die direkte Ursache der Gerinnung ist in den Calciumsalzen zu suchen. Die Erscheinung kann vollständig nachgeahmt werden, wenn man Milch mit zur Fällung nicht ausreichenden Mengen Essigsäure versetzt. Zusatz von Ammoniumoxalat verhindert die Gerinnung in beiden Fällen. Diese Versuche deuten darauf hin, daß die in der Milch vorhandenen Calciumsalze sich nicht in einer zur Fällung des Kaseins oder Parakaseins geeigneten Form befinden. Daraus folgt dann, daß die Calciumsalze während der Labwirkung für die Fällung verfügbar gemacht werden müssen. Nach Roberts üben die Pankreas-extrakte eine eigentümliche Einwirkung auf Milch aus. Obgleich die Milch keine sichtbare Veränderung erkennen läßt, hat sie die Eigenschaft erworben, beim Kochen zu koagulieren. Roberts bezeichnete diese Reaktion als die Metakaseinreaktion. Verf. weist die direkte Abhängigkeit dieser Reaktion von der Anwesenheit der Calciumsalze nach. Drei allgemeine Methoden führen zur Metakaseinreaktion: 1. die Verwendung sehr kleiner Labmengen; 2. partielle Entfernung der Calciumsalze durch Kochen der Milch oder durch Zusatz von calciumfällenden Substanzen; 3. Verdünnung der Milch und damit Verdünnung ihrer Calciumsalze.

Über die chemischen Veränderungen der Milch beim Sauerwerden; von L. L. van Slyke und E. B. Hart¹. Während des Sauerns der Milch (bei 18–27°) ist während der ersten 32 Stunden ein stetiger Verlust an Milchzucker zu verzeichnen. Nach dieser Zeit ist der Verlust weit geringer und nach 72–96 Stunden ist ein solcher überhaupt nicht wahrzunehmen. Der maximale Verlust an Milchzucker betrug 1,5 %, oder 28 % des zu Anfang gefundenen totalen Zuckergehaltes. Die gebildete Milchsäure betrug ca. 0,9 % (62 % des totalen Zuckerverlustes). Bei obiger Temperatur gerinnt die Milch in 24–29½ Stunden. Die Acidität ist dann 0,6–0,7 %. Zu dieser Zeit wurden 13–14 % des Kaseins als Monolaktat und 86–87 % desselben als Bilaktat vorgefunden. Wenn die Acidität zunimmt, wird das Kasein-Monolaktat ebenfalls in das Bilaktat verwandelt.

Beiträge zur Kenntnis der spontanen Gerinnung der Milch; von Utz². Verf. kommt zu folgenden Resultaten. Die in spontan geronnener Milch vorhandene Milchsäure ist entweder die Rechtsform oder die inaktive oder ein Gemisch beider; die Ursachen für die Entstehung der einen oder anderen Form sind nicht genügend bekannt. Die Temperatur beeinflußt die Dauer der Gerinnung, aber nicht die Qualität der Säure. Als vorwiegende Erreger der Gerinnung sind anzusehen das *Bact. acidi lactici* und der *Bac. acidi leavolactici*.

Nochmals über den Einfluss einiger Substanzen auf die Milchgerinnung; von Th. Bokorny³. Verf. hat schon früher⁴ verschiedene Körper auf ihre die Milchsäuerung hemmende Eigenschaften geprüft. In gleicher Weise prüft Verf. einige andere Körper mit folgenden Ergebnissen: *Zimmtsäure*: 0,2 und 0,4 % verhindern,

1. Amer. Chem. Journ. 32, 145; d. Biochem. Centralbl. 1904.

2. Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. XI, No. 20 u. 24.

3. Milch-Ztg. 1904, 97. 4. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899, 420.

0,1 % verzögert die Gerinnung stark; *o*-Kresol: 0,5 % verzögern stark; *p*-Kresol: 0,5 % verhindern; *Benzoesaures Natron*: 0,5 % verhindern, 0,25 % verzögern die Gerinnung; *Alaun*: 0,5 bis 1 % verzögern die Gerinnung nicht erheblich; *Borsäure*: 0,2 % verzögern etwas, 0,5 bis 1 % verzögern erheblich; *Alkohol*: 20 % verhindern, 15—10 % verzögern, 5 % verzögern wenig.

Anweisung zur schnellen und sicheren Begutachtung der Milch; von F. Reiss¹. Verf. hat für die Bestimmung des spez. Gewichtes des Serums, des Fettes, der Trockensubstanz und für die Nitratreaktion die bequemsten Methoden an. Die Bestimmung der Trockensubstanz führt Verf. in der Weise aus, daß er 11 ccm. Milch von 15° in ein gewogenes Porzellanschälchen abmißt, ca. ebensoviel 96 %igen Alkohol und zwei Tropfen Eisessig hinzufügt und durch vorsichtiges Aufblasen von Luft mischt. Die nunmehr gekäste Flüssigkeit wird auf einem Wasserbade eingedunstet und im Wassertrockenschrank ca. 12 Stunden getrocknet und gewogen. Zur Ausführung der Nitratreaktion verfährt man nach Verf. zweckmäßig folgendermaßen: Ein zu einem Drittel mit Milch gefülltes Reagensglas wird in Eis stark gekühlt und unter die Milch durch tropfenweises Hinuntergießen an der Wand des schräg gestellten Reagensglases ebenfalls stark gekühlte 0,02 %ige Diphenylamin-Schwefelsäure unterschichtet und weitere 10 Minuten gekühlt. Ein sofort oder innerhalb der genannten Zeit auftretender Ring zeigt je nach der Schnelligkeit und Intensität der Reaktion erheblichere oder geringere Mengen Salpetersäure an. An Empfindlichkeit soll diese Reaktion der Methode von Möslinger nicht nachstehen.

Die Bestimmung des Fettgehaltes der Milch mittels des Laktoskops von Paasch und Larsen, Petersen in Horsens; von P. Vieth². Die Prüfung des genannten Apparates hat einen für das Laktoskop recht ungünstigen Verlauf genommen. Jeder einzelne Beobachter fand beim Ablesen der verschiedenen, mit gleicher Milch gefüllten Röhrchen weit auseinander gehende Zahlen. Die Differenzen gegenüber den mittels des Gerberschen Verfahrens gewonnenen Ergebnissen waren meist sehr erheblich.

Über die *Fettbestimmung in der Milch nach Gottlieb-Röse*; von Popp³. Verf. hat das gewichtsanalytische Verfahren der Fettbestimmung nach Gottlieb und Röse einer Nachprüfung unterzogen und empfiehlt folgende Arbeitsmethode: I. Für Vollmilch, Magermilch und Buttermilch: Von der zu untersuchenden Milch werden 10 ccm in einen bis auf halbe Kubikcentimeter genau graduerten Zylinder von etwa 106 ccm Inhalt eingemessen, nach einander mit 1 ccm Ammoniak beliebiger Konzentration, 10 ccm Alkohol, 25 ccm Äther und 25 ccm eines bis 60° völlig flüchtigen, also leicht siedenden Petroläthers versetzt und die Milch nach jedem Zusatz eines dieser Reagentien durchgeschüttelt. Nach dem

1. Pharm. Ztg. 1904, 628.

2. Milch-Ztg. 1904, 465.

3. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 6.

letzten Durchschütteln läßt man die Probe ungefähr eine Stunde stehen, zieht dann die Äther-Petroläther-Fettlösung mittels eines Hebers ab, wobei 1,5 ccm der Fettlösung im Zylinder zurückgelassen werden, spült das am und im Heberrohr sitzengebliebene Fett mit Äther in das Wägekölbchen, destilliert den Äther und Petroläther ab, trocknet und wägt das Fett wie üblich (rasch bis auf 1 mg genau wägen!). Die gefundene Fettmenge gibt, mit 10 multipliziert, direkt Gewichtsprozente an. II. Für Rahm: 3—5 g Rahm werden in den Gottliebschen Zylinder eingewogen, mit Wasser zu 10 ccm ergänzt und mit den nötigen Reagentien versetzt. Nach ungefähr einer Stunde wird die Fettlösung möglichst vollständig abgezogen, das Heberrohr abgespült, das Milchserum mit 50 ccm des von früheren Bestimmungen abdestillierten Äther-Petroläther-Gemisches abermals durchgeschüttelt und die ätherische Flüssigkeit nach einer halben Stunde abgehebert, worauf die Fettlösung wie gewöhnlich weiter verarbeitet wird.

Weiterer Beitrag zur Frage „Gottlieb oder Adams?“; von L. F. Rosengreen¹. Das Gottliebsche Verfahren zur Fettbestimmung in Milch gibt zuweilen höhere Ergebnisse als das Verfahren von Adams. J. Storch ist der Ansicht, daß Gottliebs Verfahren zu hohe Resultate liefert, weil ein Teil des Membranschleimes der Fettkügelchen in der Äther-Petroläthermischung löslich ist. Verf. fand aber, daß der in Äther unlösliche Teil des Extraktes bei den Extraktionsrückständen des Gottliebschen Verfahrens so gering ist, daß er für den Ausfall des Untersuchungsergebnisses ohne irgend welche Bedeutung ist. Der in Äther unlösliche Rückstand von den Gottliebschen Bestimmungen ist kein Eiweißstoff; Verf. hält ihn für Lecithin, da sich aus ihm ein Platindoppelsalz herstellen ließ, welches in bezug auf seine Kristallform dem aus Lecithin hergestellten Cholin-Platinchlorid glich.

Zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch empfiehlt C. Kolls² folgendes Verfahren: 10 ccm Milch werden in ein 100 ccm-Fläschchen abpipettiert, 1,5 ccm 20%ige Kalilauge zugefügt, umgeschüttelt und 25 ccm Äther zugegeben. Nun wird 5 Minuten geschüttelt, dann das Glas in kaltem Wasser abgekühlt, 2 g gepulverter Traganth zugesetzt und wiederum durchgeschüttelt, worauf sich der Äther klar abscheidet. Man mißt von demselben 10 ccm ab, bringt in ein Fläschchen mit Glasstopfen, welches man vorher getrocknet und gewogen hatte, und stellt durch Wägen das Gewicht des Äthers fest. Man entleert nun das Fläschchen, reinigt es sorgsam, trocknet, mißt mittels einer Pipette 10 ccm von demselben Äther, welcher zur Extraktion des MilCHFettes verwendet wurde, hinein und bestimmt bei derselben Temperatur auch sein eigenes Gewicht. Man zieht nun das Gewicht des Äthers nach der letzten Wägung von demjenigen der ersten Wägung ab. Der Rest ist das Gewicht des MilCHFettes, welches die 10 ccm Äther gelöst haben. Multipliziert man diese Zahl mit 25 und dividiert durch

1. Milch-Ztg. 1904, 337.

2. Pharm. Post 1904, 306.

das spezifische Gewicht der Milch, so erhält man die Gewichtsprozentage MilCHFett.

Zur Bestimmung des Butterfettes in der Milch verwendet G. Meillère¹ einen Scheidetrichter von besonderer Form und eine nichtammoniakalische Adamsche Flüssigkeit, die bereitet wird aus 1000 ccm 75%igem Alkohol und 1100 ccm reinem Äther. Von der für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes sorgfältig gemischten Milch saugt man in den Apparat bis zur Marke 25 ccm ein und gibt 20 Tropfen reines Ammoniak (mittels eines Normaltropfenzählers) hinzu, danach 55 ccm (bis zur Marke 80) von der nichtammoniakalischen Adamschen Mischung. Man schüttelt kräftig und läßt dann in dem verschlossenen Apparat während 5—10 Minuten in Wasser von 25° die beiden Schichten sich trennen, worauf man die untere Schicht bis auf 4—5 mm ablaufen läßt. Zu der zurückbleibenden 4—5 mm hohen milchweißen Schicht gibt man 10 ccm Petroläther, schüttelt kräftig und läßt die Ätherschicht sich abscheiden, was 2—3 Minuten dauert. Die wässerig-alkoholische Schicht wird nun mit der ersten abgelassenen Flüssigkeit vereinigt. Die Ätherschicht, welche nur noch die Butter enthält, wird in eine Nickelschale von 9 cm Durchmesser mit flachem Boden ausgegossen und der Äther auf dem Wasserbade abgedampft. Zur Bestimmung des von Fettsubstanzen befreiten Trockenrückstandes oder der Duclauxschen Zahl dampft man die gesamte Menge oder einen aliquoten Teil der von der Äther-Petrolätherlösung der Butter abgeschiedenen extrahierten milchigen Flüssigkeit ab, und zwar in einer Petrischale, deren beide Teile man einzeln als Abdampfschalen benutzt. Danach vereinigt man sie wieder und wägt. Das Abdampfen muß unbedingt im Vakuum unter 50° zu Ende geführt werden.

Allerlei praktische Erfahrungen mit der Acidbutyrometrie; von N. Gerber und P. Wieske².

Dr. N. Gerbers neue Original-Butyrometer „Plan“ und „Convex“. N. Gerber und Paul Wieske³ empfehlen zwei neue Butyrometer. Bei dem Butyrometer „Plan“ ist der äußere Ausschnitt rechteckig, bei dem Modell „Convex“ ziemlich elliptisch. Die innere Lichtung ist bei beiden rund. Die Skala dieser neuen Modelle umfaßt nur 7 Grade, womit man in den meisten Fällen auskommt. Durch diese Beschränkung konnten die Skalenintervalle größer und dadurch die Ablesung von Teilgraden leichter und genauer gemacht werden. Die Skala beginnt unten, nicht wie bisher von oben.

Neue und alte Flachbutyrometer. M. Pitsch⁴ hält die von der Firma Funke-Berlin in den Handel gebrachten Flachbutyrometer für brauchbarer wie die neuen Gerberschen Butyrometer. Bei letzteren soll sich eine seitlich der Fettsäule auftretende Licht-

1. Journ. de Pharm. et Chim. 1904, 6, No. 12; d. Pharm. Ztg. 1904, 771, Abbild. 2. Milch-Ztg. 1904, 87 u. 278; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.-u. Genußm. 1905, I, 86 u. 166. 3. Milch-Ztg. 1904, 408. 4. Ebenda 453.

brechung, hervorgerufen durch die starken Glaswandungen, störend bemerkbar machen. Die Verengerung des Skalenrohres der neuen Gerberschen Butyrometer erschwert die Mischung von Säure und Milch.

Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung des Fettgehaltes in der Milch nach der Methode von Gerber und dem Milchrefraktometer; von Alb. Einecke¹.

Sinacidbutyrometrie, ein neues Fettbestimmungsverfahren; von Otto Richter². Eine neue Methode zur Fettbestimmung in Milch, welche äußerlich viel Ähnlichkeit mit der Gerberschen Acidbutyrometrie besitzt, hat A. Sichler zum Patent angemeldet. An Stelle der 90%igen Schwefelsäure verwendet Sichler folgende Lösung: 150 g Trinatriumphosphat werden mit Wasser zu 1 Liter gelöst und ein Zusatz von 10 g eines Citrats oder Borats gemacht. 10 ccm dieser Lösung + 10 ccm Milch + 1 ccm Butylalkohol werden in einem den Gerberschen Butyrometer ähnlichen Sinacidbutyrometer während 3—5 Minuten auf 60—75° erwärmt und hierauf geschüttelt. Ohne Anwendung einer Zentrifuge scheidet sich das Fett innerhalb 2 Stunden ab. Beschleunigt wird die Abscheidung durch mäßiges Zentrifugieren von etwa 1/2 Minuten Dauer. Das Ablesen geschieht in derselben Weise wie bei der Gerberschen Methode.

Indirekte Fettbestimmung in der Milch; von Pierre³. Verf. schlägt vor, den Fettgehalt der Milch indirekt zu bestimmen und zwar aus den ermittelten Werten für das spezifische Gewicht und die Trockensubstanz, unter Zuhilfenahme der Zahlen 1,6 für das spezifische Gewicht der fettfreien Trockensubstanz und 0,93 für das des Milchfettes. Wenn d das spezifische Gewicht der Milch bei 15°, F der gesuchte Fettgehalt und E die Trockensubstanz in 100 ccm bedeutet, dann ist

$$100 d = 100 - \left(\frac{E-F}{1,6} + \frac{F}{0,93} \right) + E \text{ oder } F = 0,84 E - 222 (d-1)$$

Die Trockensubstanz bestimmt Verf. durch Trocknen von 10 ccm Milch bei 90° bis zur Gewichtskonstanz. Diese Methode der indirekten Fettbestimmung gibt sowohl bei normaler, als auch bei abgerahmter und gewässerter mit der gewichtsanalytischen übereinstimmende Zahlen.

Indirekte Bestimmung des Fettes in der Milch. A. Steinmann⁴ beschrieb einen von Ackermann-Genf ersonnenen Rechenapparat, welcher die Benutzung der Fleischmannschen Formel überflüssig macht. Durch Einstellung eines Zeigers auf zwei der drei Größen: spezifisches Gewicht, Fettgehalt und Trockensubstanz kann man sofort die dritte Größe ablesen.

Über eine neue Verfälschung von Milch berichteten H. Imbert, Cellier und Ros⁵. Es zeigten mehrere Milchproben einen außer-

1. Mitteil. Landw. Inst. Univ. Breslau 1904, 147; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 312. 2. Pharm. Ztg. 1904, 1078. 3. Annal. chim. analyt. 1904, 88. 4. Annal. chim. analyt. 1904, 218. 5. Rev. intern. falsif. 1904, 72.

gewöhnlich hohen Fettgehalt (bis 12%), obgleich die Stallprobe normale Werte ergab. Die fragliche Milch hatte einen Zusatz von Fettemulsion zu dem Zwecke erhalten, die Abrahmung zu verschleiern.

Formel zur Berechnung des Gehaltes einer Milch an Trockensubstanz aus dem spezifischen Gewicht und dem Fett; von A. Démichel¹. Nimmt man für das MilCHFett das spez. Gewicht 0,95 und für die fettfreie Trockensubstanz ein solches von 1,603 an, so gelangt man nach Verf. zu folgender Formel: $S = 2,659 p + 0,14 G$, wobei S. das Gewicht der Trockensubstanz, p das Gewicht von 1 Liter Milch minus 1000 und G das Gewicht des Fettes bedeutet.

Über die Untersuchung des Milchserums mit dem Zeißschen Eintauch-Refraktometer; von H. Matthes und F. Müller².

Untersuchungen über Laktoserum; von E. Baumann³.

Über die Prinzipien des Nachweises eines Wasserzusatzes zur Milch; von F. Reiß⁴. Verf. ist der Ansicht, daß auch dann schon Milch als gewässert zu beanstanden ist, wenn der berechnete Wasserzusatz auch weniger als 10% beträgt. Besonderen Wert legt Verf. dem Ausfall der Nitratreaktion bei.

Für den *Nachweis der Wässerung der Milch* benutzen H. Lührig und F. Wiedmann⁵ in erster Linie die Werte des Milchserums, indem die Milch in verschlossenen Flaschen bei Brutschrankwärme zur freiwilligen Gerinnung gebracht wird. Die Werte der fettfreien Trockensubstanz haben weniger Bedeutung. Auch legen Verf. keinen Wert auf den Salpetersäurenachweis, da die Verfahren zum Nachweis derselben unscharf sind und in Milch Nitrate gelangen können, ohne daß eine Wässerung stattgehabt hat, sodann auch die Wässerung mit nitratfreiem Wasser stattgefunden haben kann.

Den Nachweis von gewässerter Milch führen A. P. Leach und H. C. Lythgoe⁶ durch Bestimmung der Berechnungsexponenten des Milchserums unter Benutzung des Eintauch-Refraktometers von Zeiß. Das Milchserum wird in üblicher Weise mit Eisessig u. s. w. hergestellt. Nach den Versuchen der Verf. sinkt das Brechungsvermögen des Serums von reiner Milch niemals unter 39 bei 20°. Milch, deren Serum einen unter dieser Grenze liegenden Brechungsindex aufweist, ist nach dem derzeitigen Stande der Wissenschaft für gewässert zu erklären.

Zur Bestimmung des Schmutzgehaltes der Milch benutzen H. Lührig und F. Wiedmann⁷ den Schmutzsammler nach Gerber. Nachdem die Milch zwei Stunden sedimentiert hat, wird der Schmutz, sofern die am Boden des Sedimentierröhrchens angesammelte Menge genügend erscheint, um einem Gehalt von 10 mg

1. Ann. chim. anal. 1904, 305. 2. Ztschr. f. öffentl. Chem. 1903, 173.
3. Hyg. Rundschau 1904, 10; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 558. 4. Pharm. Ztg. 1904, 608. 5. Bericht d. chem. Unters.-Amtes Chemnitz 1903, 85. 6. Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, 1195. 7. Ber. d. chem. Unters.-Amtes Chemnitz 1903, 83.

und mehr im Liter zu entsprechen, in ein Becherglas gespült und solange durch Dekantation mit Wasser behandelt, bis dieser völlig klar erscheint. Die Behandlung wird darauf mit Alkohol und Äther fortgesetzt und endlich der Schmutz in eine gewogene Platinschale gespült und nach dem Trocknen gewogen. Versuche ergaben, daß rund 10% vom gesamten Schmutz bei der Bestimmung wiedergefunden werden.

Zur Bestimmung des Schmutzgehaltes in der Milch wendet M. Balló¹ nach Art eines Filters gefaltete feinste Müllergaze (Nr. 18 oder 20 Dufour) an. Das Gazefilter wird in einen gerippten Trichter gestellt, mit Wasser angefeuchtet und alsdann die Milch aufgegossen, welche sehr rasch durchläuft. Der auf dem Filter verbliebene Schmutz wird alsdann mit Wasser, darauf mit Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet und mittels einer Federtahne in ein gewogenes Gefäß gebracht, oder, solange er noch naß ist, mit etwas Wasser in eine Platinschale gespült, eingedunstet, getrocknet und gewogen.

Über refraktometrische Untersuchungen der Kuhmilch; von Ackermann². Verf. beleuchtete in kritischer Weise die hauptsächlichsten über den gleichen Gegenstand in letzter Zeit veröffentlichten Arbeiten. Im Vordergrund des Interesses steht die behauptete Möglichkeit, an Infektionskrankheiten, besonders aber an Tuberkulose erkrankte Kühe von gesunden Tieren durch die niedrige Refraktion des Milchserums unterscheiden zu können. Während bei anderen Erkrankungen die Milchproduktion sich sehr rasch vermindert bzw. aufhört, ist dies bei der Tuberkulose nicht der Fall, und hierin liegt die große Gefahr der Übertragung. Auch die Kontrolle der Tiere mit Tuberkulin ist häufig illusorisch, da ein einmal geimpftes Tier erst nach mehreren Wochen wieder sicher reagiert und an der französischen Grenze der Schweiz wiederholt der Verdacht nahe lag, daß Viehhändler ihre Tiere kurze Zeit vor dem Transport mit Tuberkulin geimpft hatten, um eine Temperaturerhöhung bei der Kontrolle zu verhindern. Es wäre daher von höchster Wichtigkeit, durch ein anderes einfaches Mittel, wie es z. B. die Refraktion des Serums ist, Sicherheit über den Gesundheitszustand verdächtiger Kühe zu erlangen. Zu diesem Zwecke muß eine sehr große Anzahl Beobachtungen auf gleichmäßiger Basis gemacht werden. Die von Ripper z. B. veröffentlichten Zahlen sind mit Vorsicht aufzunehmen, da diese nach den Versuchen Verf.s sowohl, wie anderer bedeutend zu tief liegen. Im Prinzip glaubt Verf. feststellen zu können, daß die Refraktion des Serums als Funktion der gelösten Substanzen nicht viel mehr leisten kann, als z. B. das spezifische Gewicht; sie hat jedoch vor vielen anderen physikalischen Methoden den großen Vorteil voraus, daß sie rascher und mit kleineren Mengen Substanz ausgeführt werden kann als letztere.

Beobachtungen über die Rippersche Methode zur Erkennung

1. Milch-Ztg. 1904, 229.

2. Chem.-Ztg. 1904, 1155.

der Milch von kranken Tieren; von Fr. Ertel¹. Die Methode Rippers aus dem Brechungsexponenten des Milchserums zu erkennen, ob die Milch von einem gesunden oder kranken Tiere stammt, hat Verf. nachgeprüft und gefunden, daß diese Methode für diese Zwecke vorläufig unbrauchbar ist.

Untersuchungen über den elektrischen Widerstand der Milch; von Friedr. Petersen².

Die Kryoskopie der Milch; von J. Winter und E. Parmentier³.

Über die Anwendung der viskosimetrischen Methode zur Kontrolle der Zusammensetzung von Flüssigkeiten, insbesondere der Milch; von P. Micault⁴. Verf. beschrieb ein Viskosimeter zur Milchkontrolle, welches aus einem auf einem Dreifuß befestigten, kleinen, verzinnnten Kupfergefäß besteht, das durch einen Hahn mit einer dickwandigen engen Glasröhre verbunden ist. Zur Bestimmung der Viskosität der Milch gibt man einige ccm in das Bassin, öffnet den Hahn und zählt die Sekunden, welche bis zum Auslaufen verstreichen. Die Temperatur der Milch wird in der ausgelaufenen Flüssigkeit gemessen. Aus einer dem Apparat beigegebenen Tabelle erfährt man dann die der gefundenen Sekundenzahl entsprechende Menge Fett. Beleganalysen führte Verf. nicht an.

Über die mineralischen Bestandteile von Kuhmilch und ihre Schwankungen im Verlauf einer Laktationsperiode; von A. Trunz⁵. Wie Untersuchungen an zwei Kühen während der Laktationsperiode ergaben, ist die Milchmenge in der 4.—5. Woche nach dem Kalben am größten. Das spezifische Gewicht setzt hoch ein, fällt dann in den ersten Wochen, um in den letzten 2 resp. 3 Monaten wieder rasch anzusteigen. Der Fettgehalt ist anfangs niedrig, steigt dann am 4. und 5. Tage zu einem ausnahmsweise hohen Maximum. Der Eiweißgehalt ist anfangs und am Ende der Laktation am höchsten. Der Milchzuckergehalt ist in den ersten Tagen niedrig, steigt dann rasch an und erreicht im zweiten Monat den höchsten Stand. Der Aschengehalt der Milch zeigt ebenfalls Schwankungen. Während der Kaligehalt mit fortschreitender Laktation sinkt, steigt der Natrongehalt. Es bestehen aber quantitativ keine Beziehungen zwischen beiden. Auch die übrigen Aschenbestandteile schwanken in ihrem Gehalt während der Dauer der Laktationsperiode. Die Resultate der ausgedehnten Untersuchungen sind in übersichtlichen Tabellen zusammengestellt.

Eine kolorimetrische Methode der Zuckerbestimmung in der Milch gründete B. Heimann⁶ auf die bekannte Tatsache, daß Traubenzucker- und Milchzuckerlösungen je nach ihrer Konzentration mit Alkalilauge gelb bis braun gefärbt werden. Zur Feststellung einer kolorimetrischen Vergleichsskala werden je 3 ccm einer Milchzuckerlösung in Wasser von 1—8% Gehalt mit 3 ccm 10%iger Kalilauge gekocht, 5 Minuten der Einwirkung der Luft ausgesetzt und darauf mit destilliertem Wasser auf 10 ccm gebracht. Diese in ihrer Intensität verschieden stark gefärbten Lösungen bleiben in

1. Miloh-Ztg. 1904, 81. 2. Inaug.-Diss. Kiel 1904; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 369. 3. Rev. Gén. du Lait 1904, 198, 217, 241 u. 268; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 159. 4. Ann. chim. analyt. 1904, 93; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 382. 5. Ztschr. f. physiol. Chem. Bd. 40, 263. 6. Pharmaz. Journ. 1904, 727; d. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 228.

geschlossenen Gefäßen geraume Zeit unverändert. Es werden nun 10 ccm Milch mit 3 Tropfen Essigsäure versetzt und auf 60° C. erwärmt. Das Kasein wird abfiltriert und das Serum zur vollständigen Befreiung von Laktoglobulin und Laktoalbumin zum Kochen erhitzt und filtriert. 3 ccm des Serums werden alsdann mit 3 ccm 10 % iger Kalilauge gekocht, und es wird wie mit der Vergleichslösung verfahren. Durch Vergleich beider Lösungen kann eine Genauigkeit von $\frac{1}{4}$ % erzielt werden, was für die sanitäre Kontrolle genügt. Diese Methode ist sehr einfach und verlangt nur sehr wenig Untersuchungsmaterial, was besonders bei der Untersuchung von Frauenmilch wichtig ist. Da das Eiweiß der Frauenmilch durch Essigsäure nicht vollständig ausgeschieden wird, so müssen einige Tropfen Salzsäure zugesetzt werden, und man muß aufkochen. Angeführte Vergleichsanalysen der Zuckerbestimmung nach Fehling und nach der kolorimetrischen Methode zeigten sehr befriedigende Resultate.

Bestimmung von Saccharose, Laktose u. s. w. in Milch u. s. w.; von F. W. Richardson und Adolf Jaffé¹. Die Reduktionsverfahren sind zur Bestimmung von Saccharose neben Laktose bezw. Invert- und Stärkezucker unbrauchbar, dagegen ist deren Trennung auf polarimetrischem Wege möglich. Erforderlich ist ein Polarisationsinstrument mit Inversionsröhre, die mit Hilfe eines mit Thermoregulator versehenen Wasserbades auf Temperaturen von 0 bis 100° gebracht werden kann. Saccharose wird durch 7 Minuten langes Erhitzen mit 10 Volum. % reiner Salzsäure auf 70° völlig invertiert. 1 Teil Saccharose liefert dabei 1,0528 Teile einer Mischung gleicher Teile Glykose und Fruktose mit einer Drehung von $-20,2^\circ$; bei der Erhöhung der Temperatur auf 76° sinkt die Drehung auf 0° —. Zur Bestimmung eines Gemisches von Saccharose und Invertzucker wird die Drehung bei 20° und 86° und darauf diejenige der invertierten Lösung bei 20° ermittelt. Die spezifische Drehung der Saccharose bei 86° ist $63,05^\circ$ gegen $66,5^\circ$ bei 20°. Die Höherdrehung der ursprünglichen Lösung bei 86° dividiert durch 0,6305 ergibt also die Menge der vorhandenen Saccharose. In 10%iger Lösung hat Invertzucker bei 20° eine Drehung von -20° . 1 g Saccharose liefert 1,053 Invertzucker mit einer Drehung von $0,2 \times 1,053 = -0,2106$; 1 g Saccharose ist verschwunden und damit eine Höherdrehung von $0,665^\circ$. Jedes g Saccharose verursacht daher durch Inversion eine Verminderung der Drehung von $-0,2106 + -0,665 = -0,8756^\circ$. Durch Division der durch die Inversion nach Herzfeld bewirkten Verminderung der Höherdrehung durch 0,8756 erhält man den Prozentgehalt an Saccharose; hieraus und aus der Drehung der ursprünglichen Lösung lassen sich Saccharose und Invertzucker dann berechnen. — Das gleiche Verfahren ist auch zur Bestimmung von Saccharose neben Laktose anwendbar, wofür Verf. ein Beispiel

1. Journ. Soc. Chem. Ind. 1904, 309; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genußm. 1904, II, 578.

anführte. — Für die Bestimmung von Saccharose und Milchzucker in der Milch ist es erforderlich, vorher die Albumine zu entfernen, wozu sich saures Mercurinitrat am besten eignet, das auf die Drehung ohne Einfluß ist und Saccharose bei 86° völlig invertiert. Das Volumen des Quecksilberniederschlags ist entsprechend zu berücksichtigen; jedes % Fett gibt 1,11 ccm Niederschlag + 3 ccm für die Proteinsubstanzen. Daher sind zu je 100 ccm Milch 3 ccm Quecksilbernitratlösung und 4,5 ccm Wasser zuzusetzen. Das Filtrat ergibt dann eine der Milch entsprechende Drehung; es wird dann in der 200 mm Inversionsröhre bei 20° und darauf bei 86° polarisiert. Die Versuche zur Bestimmung von Saccharose und Milchzucker neben Stärkezucker, dessen Vorkommen in kondensierter Milch anzunehmen ist, führten bisher zu keinem befriedigenden Ergebnis.

Bestimmung der Zitronensäure in der Milch; von M. Beau¹. Verf. empfiehlt folgende Methode zur Bestimmung der Zitronensäure in der Milch, welche darauf beruht, daß Zitronensäure durch Kaliumpermanganat in Kohlensäure, Wasser und Acetondikarbonsäure gespalten wird, welche letztere sich mit Mercurisulfat zu einer Doppelverbindung vereinigt, deren Molekulargewicht 1416 beträgt. 50 ccm Milch werden in einem auf 200 ccm geeichten Kolben mit 75 ccm Wasser und 50 ccm Quecksilberreagens (50 g rotes Quecksilberoxyd, 75 ccm reine Schwefelsäure zu einem Liter) langsam geschüttelt. Man füllt auf 200 ccm auf und filtriert durch ein Papierfilter. Das Filtrat wird wiederholt und so lange durch das Filter zurückgegossen, bis es nur noch leicht getrübt ist. 100 ccm des Filtrates (= 25 ccm Milch) werden mit 1%iger Permanganatlösung so lange tropfenweise versetzt, bis sich nach jedesmaligem Aufkochen der gelblich-weiße Niederschlag rasch absetzt und die überstehende Flüssigkeit farblos bleibt, wozu etwa 5–10 ccm Permanganatlösung erforderlich sind. Der vollkommen weiße Niederschlag wird auf einem Asbestfilter gesammelt und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine Schwefelsäurereaktion mehr zeigt. Filter und Niederschlag werden bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Durch Multiplikation mit dem Faktor 0,271 findet man die in 25 ccm Milch enthaltene Menge Zitronensäure.

Zur Bestimmung von Zitronensäure in der Milch empfiehlt Broeksmits² die von ihm² vorgeschlagene Methode zum Nachweis von Zitronensäure durch Jodoformbildung in folgender Fassung: Man mischt 100 g Milch mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure, dampft bis auf den vierten Teil des Volumens ein, läßt erkalten, koliert und dampft die Kolatur weiter bis zu etwa 5 ccm ein. Nach dem Erkalten wird wieder filtriert und zu dem Filtrat so viel 96%iger Alkohol zugefügt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Nach nochmaligem Filtrieren versetzt man das Filtrat mit

1. Rev. Gén. du Lait 1904, 385. 2. Pharm. Weekblad 1904, Nr. 28.
8. Dies. Ber. 299.

der Hälfte seines Volumens Wasser, macht ammoniakalisch, fügt Chlorbaryum zu und wäscht den entstandenen Niederschlag mit 96%igem Alkohol aus. Dann wird derselbe in kochender verdünnter Essigsäure gelöst, mit Kaliumpermanganat oxydiert, Ammoniak und Jodtinktur zugesetzt und das ausgeschiedene Jodoform alsdann zur Wägung gebracht.

Über die Abnahme des Zitronensäuregehaltes der Milch beim Kochen; von G. Obermaier¹. Verf. erklärt die Abnahme der Zitronensäure beim Kochen der Milch mit der Annahme, daß dieselbe in der frischen Milch als wasserlösliches saures Calciumsalz, als Calciumbicitrat $\text{CaC}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vorhanden ist, das beim Kochen infolge von Oxydation nach folgender Gleichung in das schwer lösliche und schwerer resorbierbare Calciumtricitrat übergeht $3\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) + 9\text{O} = \text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3 + 6\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Über den Zusatz von Natrium citricum zur Kuhmilch; von F. J. Poynton². Verf. geht von der Ansicht aus, daß Kuhmilch im Kindermagen um so stärker gerinnt, je mehr Kalksalze sie enthält. Er setzt der Milch deshalb Natrium citricum in Mengen von 1:1500 zu. Die Milch gerinnt dann langsamer, die Flocken sind viel lockerer und die Kinder verdauen sie viel besser. Diese Milch ist besonders in Fällen von leichter Dyspepsie angezeigt.

Über die Wirkung des Kochens auf die Eiweißstoffe der Kuhmilch; von R. Popper³. Verf. kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Resultate, daß durch das Kasein durch Kochen verändertes Albumin in Lösung gehalten wird, und daß im wesentlichen der Alkaligehalt der Milch das Albumin beim Kochen an der vollständigen Gerinnung hindert. Das Albumin verbleibt, soweit es der Koagulation (ca. 25%) entgeht, doch noch in der Form von aussalzbarem Eiweiß und erleidet keine weitergehenden Spaltungen.

Über die Eiweißhülle der Fettkügelchen der Milch; von M. Riegel⁴. Die Annahme, daß die Fettkügelchen in der Milch von einer besonderen Membran aus Eiweißstoffen, sogen. Haptogenmembran umgeben sind, hat man fast allgemein fallen gelassen. Vielmehr wird angenommen, daß die Fettkügelchen durch Molekularattraktion eine Eiweißschicht festhalten, welche das Zusammenfließen der einzelnen Kügelchen verhindern soll. Wie J. König⁵ angibt, ist die Frage des Vorhandenseins der Hülle um die Fettkügelchen der Milch noch immer strittig. Verf. gab zwei Beobachtungen bekannt, die für das Vorhandensein der Hülle sprechen. Dampft man rohe Milch in einem geeigneten Trockenapparat mit flachem Boden im Vakuum zur Trockne, indem man darauf achtet, daß die Temperatur der Milch niemals über 37° steigt, so erhält man bei 10—15 mm Luftleere in 2½—3 Stunden eine Trockenmilch, welche sofort intensiv nach Buttersäure riecht, und in der freie Buttersäure nachzuweisen ist. Es ist also durch Einwirkung des Wassers eine Spaltung der Glyzeride der flüchtigen Fettsäuren eingetreten. Da die Temperatur 37° nicht überstiegen hat, ist nur

1. Arch. f. Hygiene Bd. 50, Heft 1. 2. Lancet, Aug. 1904; durch Münch. med. Wchschr. 1904, 1756. 3. Jahrb. f. Kinderheilk. N. F. 59, 112. 4. Molk.-Ztg. 1904, 286. 5. Koenig, Chemie der Nahrungs- und Genußm. 1904, Bd. II.

anzunehmen, daß durch den starken Wellenschlag des Vakuum, durch die mechanische Bewegung die Eiweißhülle zerrissen wurde. Erhitzt man nämlich die Milch auf die Koagulationstemperatur des Albumins und dampft dann unter 37° zur Trockne, so findet keinerlei Spaltung des Fettes statt. Verf. nimmt daher an, daß die Hülle durch die Gerinnung des Albumins derartig gefestigt wird, daß sie nun durch die heftige Bewegung nicht mehr gesprengt wird. Filtriert man, wie Radenhausen und Danilewsky zeigten, die Fettkügelchen ab und wäscht sie auf einem Filter aus, so erhält man nach Entfernung des Fettes mit Äther stets einen Rest von Eiweißstoffen. Wer die große Schwierigkeit kennt, welche einem völligen Entfernen der Eiweißkörper der Milch durch Auswaschen des Fettes auf dem Filter im Wege steht, muß sich sagen, daß eine derartige Festhaltung der Stickstoffsubstanz durch Flächenanziehung an der Oberfläche der Fettkügelchen wenig Wahrscheinlichkeit hat. Der Gehalt des Rahms an Eiweißstoffen nimmt allerdings mit steigendem Fettgehalt ab, dennoch enthält ein Rahm mit 55 % Fett in der Trockensubstanz noch 9 % Eiweiß und Mineralstoffe. Verf. goß einen Zentrifugenrahm mit 31 % Fett, 2,9 % Eiweißsubstanz, 4,4 % Milchzucker in die zehnfache Menge destillierten Wassers von $33-36^{\circ}$ und erhielt durch Zentrifugieren dieses Gemisches einen Rahm, welcher bei der Analyse 32,5 % Fett, 2,81 % Eiweiß und Spuren Milchzucker ergab. Durch nochmaliges Mischen mit viel Wasser und Zentrifugieren erhielt er einen ganz von Milchzucker freien Rahm mit 2,55 % Eiweiß. Man sieht also ein auffälliges Festhalten der Eiweißkörper, was ohne Vorhandensein einer Hülle garnicht zu erklären wäre.

Untersuchungen über die Serumhüllen der Milchkügelchen; von W. Völtz¹. Es gelang mit Hilfe einer von C. Lehmann vorgeschlagenen Methode die Hüllen der Milchkügelchen zu isolieren. Zu dem Zweck wird frische mit Fluornatrium oder Salicylsäure etc. desinfizierte Milch unter eine Wassersäule geleitet. Die aufsteigenden Milchkügelchen sammeln sich nach Passieren der Wasserschicht, in welcher sie von anhaftenden Milchbestandteilen befreit werden, an der Oberfläche derselben an, werden täglich einmal mittels Saughebers entfernt und durch Filtration, Trocknung und folgende Extraktion mit Äther von Wasser und Fett befreit. Auf dem Filter bleiben die Hüllen zurück. Die Zusammensetzung der Hüllen ist außerordentlichen Schwankungen unterworfen, z. T. ergaben sich bei einer Anzahl von Versuchen folgende Differenzen: Asche = 4,6 bis 45,0 %, Phosphor = 0,2 bis 0,6 %, Calcium (CaO) 12,5 bis 56,5 % und Stickstoff = 7,2 bis 12 %. Auch verändern sich die Hüllen der Milchkügelchen von der Entfernung der Milch aus dem Euter ab fortwährend, sind also sehr labiale Gebilde. Verf. ist der Ansicht, daß die Hüllen der Milchkügelchen zum großen Teile aus festen Substanzen bestehen und wirklich

1. Pflügers Archiv 1904, 273.

festen Membranen besitzen. Letztere Tatsache konnte Verf. durch die mikroskopische Untersuchung bestätigen.

Besitzen die Fettkügelchen der Milch eine Eiweißhülle?; von A. A. Bonnema¹. Verf. kommt auf Grund theoretischer Betrachtungen zu dem Schluß, daß Serumbüllen von Milchkügelchen, wie sie Völtz und Riegel (s. oben) nachgewiesen haben wollen, nicht existieren, daß sich vielmehr die beobachteten Erscheinungen alle auf physikalischem Wege erklären lassen.

Über zwei Proteide des Serums der Kuhmilch und ihre Calcium- und Magnesiumverbindungen; von B. J. Wilenkin².

Über den Einfluß des Labfermentes auf die Verdaulichkeit des Milcheiweißes; von Hawk³. Verf. kommt auf Grund seiner Versuche zu folgenden Resultaten: 1. Labferment hemmt die Magenverdauung des Milcheiweißes. 2. Labfermentasche besitzt nicht diese hemmende Wirkung. 3. Die hemmende Wirkung des Labfermentes auf die Verdaulichkeit wird nicht gemildert durch vorhergehende halbstündige Berührung mit Pepsinlösung bei 40°. 4. Parakasein ist etwas schwerer verdaulich als Kasein. 5. Labferment verzögert die pankreatische Verdauung des Milcheiweißes in alkalischer oder neutraler Lösung. 6. Labferment hat keine hemmende Wirkung auf die Magenverdauung des flüssigen Eiereiweißes.

Zur Kenntnis der Pepsinsalzsäurelöslichkeit der Milch und der Kaseine; von A. Zaitschek⁴.

Über die keimtötende Kraft der Milch; von W. A. Stocking⁵. Die Erscheinung, daß die Keimzahl in frisch gemolkener Milch zunächst sinkt und erst nach mehreren Stunden wieder steigt, erklärt Verf. dadurch, daß manche Bakterienarten, die in der Milch kein geeignetes Nährmedium finden, absterben.

Biologische und biochemische Studien über die Milch; von J. Koning⁶). Auf Grund ausführlicher Untersuchungen kam Verf. zu folgenden Schlüssen: 1. Die Bakterien erleiden beim Verbringen von einem in das andere Medium eine Erlahmung, wodurch das Wachstum eine bestimmte Zeit still steht. 2. Die frische Milch enthält toxische Stoffe von wahrscheinlich hämatogenem Ursprung. 3. Die Milch kommt nach dem Verlassen der Milchdrüse in eine Zustandsperiode, in der keine Zunahme, sondern eine Abnahme, ein Absterben der Bakterien wahrgenommen wird; man nennt sie die »bakterizide Phase«, sie ist durch die bakteriologische Untersuchung festzustellen. 4. Bei einer bakterienreichen Milch erscheint die bakterizide Phase weniger deutlich denn bei einer bakterienarmen; bei letzterer bleiben die Toxine länger wirksam. 5. Die Toxine der Milch wirken bei 37° C. kräftiger als bei niedrigen Temperaturen. 6. Die bakterizide Phase wird bei hoher Temperatur abgekürzt. 7. Die Toxine der Milch haben für die Bakterienarten eine spezifische Wirkung. 8. Während der bakteriziden Phase gehen folgende Bakterien zu Grunde: *Bacillus coli communis*, *B. fluorescens liquefaciens*, *B. acidilactici* Hüppe, *B. subtilis*, *B. mesentericus* und einige allgemein verbreitete Milchbakterien. 9. Biest hat eine stark toxische Wirkung

1. Pharm. Weekbl. 41, 885; d. Chem. Centralbl. 1904 II, 1248.

2. Dissertation St. Petersburg 1903; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 370. 3. Americ. Journ. Physiol. 1904, 37.

4. Pfügers Archiv 1904, 550; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 613. 5. Pharm. Weekbl. 1904, No. 32, 33, 34.

auf Kolibakterien. 10. Damit die Milch ihre toxische Wirkung auf die Bakterien behält, ist es wünschenswert, sie möglichst rein an und für sich zu erhalten, sie möglichst schnell abzukühlen, zu transportieren und zu verwenden. 11. Höchstwahrscheinlich besteht ein Zusammenhang zwischen den bakteriziden Eigenschaften der Milch und denen des Blutes. 12. Das Milchserum und das Blutserum besitzen beide toxische Eigenschaften für gewisse Bakterien. 13. Durch das Kochen der Milch gehen die bakteriziden Eigenschaften verloren. 14. Es ist möglich, bei der Handelsmilch, welche eine Temperatur von 10° C. hat oder eine tiefere, die bakterizide Phase ganz oder teilweise zu konstatieren. 15. Im Winter und wahrscheinlich auch im Sommer gibt die Bakterienflora der Handelsmilch ein Anzeichen für ihr Alter. 16. Individuelle Eigenschaften der Kuh stehen in Beziehung zum Toxingehalte der Milch. 17. Es muß ein Zusammenhang bestehen zwischen den Toxinen von Biest, welche den Tod der Kolibakterien herbeiführen, und dem Vorkommen der Kolibazillose (Krankheit der neugeborenen Kälber, herbeigeführt durch eine Art *Bacterium coli*) durch Darreichen von frischer Milch an die Kälber kurz nach der Geburt. 18. Das in der Handelsmilch vorkommende Säurebakterium Hölles geht während der bakteriziden Phase zu Grunde in der frischen Milch, hat also auf den Säuregehalt keinen Einfluß. 19. Frische Milch hemmt die Entwicklung von *Penicillium glaucum*.

Das oxydierende Ferment in der Milch; von L. M. Spolverini¹. Verf. benutzte zum Nachweis des oxydierenden Fermentes (Oxydase) in der Milch eine wässrige 1%ige Lösung von kristallisiertem Guajacol. 3 ccm Milch, 8 ccm Guajacollösung und einige Tropfen käufliche Wasserstoffsuperoxydlösung werden gemischt, wobei sich schon bei gewöhnlicher Temperatur bei Gegenwart von Oxydase eine schöne rote mehr oder weniger intensive Färbung zeigt, die nach einiger Zeit etwas verblaßt. Bei 35° tritt die Reaktion früher und stärker ein. Verf. fand, daß bei Kuh- und Ziegenmilch sich das oxydierende Ferment im Serum befindet, namentlich in den löslichen Eiweißstoffen. Frauenmilch enthält sehr häufig Oxydase, aber selten in hohem Grade. Nach einer Theorie Verf.'s sind die löslichen Fermente der Milch wesentlich Ausscheidungsprodukte. Versuche zeigten, daß der Urin von solchen Kühen und Ziegen, deren Milch das oxydierende Ferment in hohem Grade enthielt, eine positive Reaktion auf Oxydase ergab, sie brauchte nur längere Zeit zum Erscheinen und trat weniger deutlich hervor.

Über Reaktionen des oxydierenden Enzyms der Kuh- und Frauenmilch; von W. Rullmann².

Über proteolytische Enzyme der Milch; von A. J. J. Vandevelde, H. de Waale und E. Sugg³.

Vergleichende Untersuchungen über den Gehalt an eiweiß- und stärke-lysenden Enzymen verschiedener Milcharten; von A. Zaitschek⁴.

Über die Fähigkeit der Milch, Methylenblau zu reduzieren; von H. Smidt⁵.

Zur Konservierung von Milch empfiehlt v. Behring⁶ derselben Formalin im Verhältnis von 1 : 4000 oder 0,25% in Form der 40%igen wässrigen Formaldehydlösung zuzusetzen. Dadurch kann tuberkelfreie Milch bis zu 8 Tagen transportfähig gemacht werden, so daß sie frischer Milch in nichts nachsteht.

Gegen die Anwendung von Formalin zur Konservierung von

1. Milch-Ztg. 1904, 404. 2. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 81. 3. Hofmeisters Beitr. Bd. V, 571. 4. Pflügers Archiv 1904, 539; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 612. 5. Hyg. Rundschau 1904, 1188; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 555. 6. Therap. d. Gegenwart 1904, Jan.

Milch, wie sie von v. Behring vorgeschlagen ist, erhob G. Wendt¹ Bedenken. Es ist bisher noch nicht erwiesen, daß ein langer Formalingenuß nicht schädlich auf Säuglinge einwirkt. Wie Verf. berechnete erhält ein Kind in 2 Jahren, wenn es in der Zeit 750 l Milch erhält und derselben 1 g Formalin auf 7,5 l zugesetzt wird, 100 g Formalin. Ferner ist noch kein Beweis dafür erbracht, daß nicht andere für den menschlichen Organismus weniger giftige Stoffe dem Formalin vorzuziehen sind, und daß Kinder infolge des Genusses von abgekochter Milch für Tuberkulose empfänglicher geworden und weniger gediehen sind als Kinder, die während der gleichen Zeit Formalinmilch getrunken haben.

Über die Einwirkung des Formaldehyds auf die Milch; von A. Trillat². Verf. wendet sich gegen den von v. Behring gemachten Vorschlag, die Milch mit Formaldehyd zu konservieren, da letzterer nicht nur das Kasein verändert, sondern auch die Schleimhäute angreift. Verf. hat durch mit Milch und mit frisch gefälltem Kasein angestellte Versuche nachgewiesen, daß geringe Mengen Formaldehyd genügen, einen mehr oder weniger großen Teil des Kaseins der peptischen Verdauung zu entziehen. Er hat ferner bei niedriger Temperatur getrocknetes Kasein unter einer Glocke neben wenig Formaldehyd stehen lassen und von Zeit zu Zeit auf seine Löslichkeit in alkalischen Flüssigkeiten geprüft. Es ergab sich eine schnelle Abnahme der Löslichkeit und bereits nach 12 Stunden war das Kasein vollständig unlöslich in sauren wie in alkalischen Flüssigkeiten, selbst konzentrierten. Das Gewicht des Kaseins hatte sich hierbei nicht merklich verändert. Es genügen demnach Spuren des Konservierungsmittels, das Kasein zu verändern. Solange mit Formaldehyd versetzte Milch sich nicht verändert hat, läßt sich fast die gesamte Menge des Konservierungsmittels daraus wieder erhalten. Die Annahme ist daher gerechtfertigt, daß der mit der Milch dem Organismus zugeführte Formaldehyd auch die Schleimhäute angreifen wird, da frühere Versuche Verf.'s gezeigt haben, daß die Gewebe den Formaldehyd sowohl aus sehr verdünnten Lösungen als auch in Dampfform aufnehmen. Verf. schließt aus seinen Versuchen, daß die Verwendung des Formaldehyds zur Konservierung von Nahrungsmitteln, besonders im Hinblick auf die Ernährung der Säuglinge, nicht gefahrlos und daher zu verbieten ist, bis seine Unschädlichkeit in einwandfreier Weise erwiesen worden ist.

Über nach Behring mit Formalin behandelte Milch; von O. Stenström³. Milch einer an Eutertuberkulose leidenden Kuh wurde mit Formalin in Konzentrationen von 1 : 10 000, 1 : 5000 und 1 : 1000 versetzt und nach 1½ bis 24 stündiger Einwirkung Meerschweinchen injiziert. Die Tiere gingen zum Teil sehr schnell, vielleicht an Formalinvergiftung, ein. Diejenigen Tiere, die zunächst

1. Apoth.-Ztg. 1904, 86. 2. Compt. rend. 1904, 720; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 310. 3. Rev. Génér. du Lait 1904, 49; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 487.

überlebten, starben wenige Tage nach dem Kontrolltier an Tuberkulose. Die Wirkung des Formalins auf Tuberkelbazillen ist also anscheinend eine recht geringe.

Über die Einwirkung von Formalin auf Milch; von Wacker¹. Mischmilch und solche einzelner Kühe zeigten beim Zusatz von Formaldehyd ein ungemein verschiedenes Verhalten in der Zeit der Säuerung, indem bei einzelnen Proben in den ersten 12 Stunden eine Zunahme, hierauf längeres Stillstehen in der Säuerung zu beobachten war, während andere Proben von Anfang an nach Zusatz von Formaldehyd einen Rückgang stärkerer Säuerung erst nach einigen Tagen zeigten. Ein ähnliches unregelmäßiges Verhalten zeigten Proben, die kurz nach dem Gewinnen mit Formaldehyd und alsdann zur Gerinnung mit Labessenz versetzt wurden, die eine Milch ergab ungemein feines Gerinnsel, während die andere einen festen Kaseinklumpen gab. Verf. stellte noch einen Versuch an, aus mit Formaldehyd 1 : 10 000 versetzter Milch Limburger Käse herzustellen. Die Käse aus dieser Milch zeigten im Innern Hohlräume, die bröcklige Massen enthielten, die Rindenbildung war schwach, der Geschmack entbehrte der gewohnten Schärfe und die Käse waren als unverkäuflich zu bezeichnen.

Über das Verhalten des Formaldehyds in der Milch; von D. Rivas². Geringe Mengen Formaldehyd (1 : 10 000—1 : 100 000) sind nach 24—96 Stunden nicht mehr in der Milch nachweisbar. Die Gerinnungszeit der Milch wird durch Hinzufügung von Formaldehyd verlängert und die Tätigkeit der darin enthaltenen Bakterien bedeutend herabgesetzt.

Die Wirkung des Formalins auf die Milch und das Lab; von E. Löwenstein³. Verf. kam zu folgendem Resultate: Das Formaldehyd verändert die Milch auch in dem Sinne, daß sie nicht mehr mit Lab gerinnt. Der Grad der Veränderung ist in erster Linie von der Dauer der Einwirkung und erst in zweiter Linie von der Menge des Formalins abhängig. Diese Veränderungen der Milch treten schon bei den geringen Mengen Formaldehyd auf, welche für die Desinfektionspraxis in Betracht kommen (1 : 1000 bis 1 : 5000). Das Formaldehyd in 1 %iger Lösung vermag die Kochsalzlösung des Lab nicht unwirksam zu machen, während Formaldehyd in Gasform das Labpulver völlig seiner Wirkung beraubt.

Zum Nachweis von Formaldehyd in Milch empfiehlt Eury⁴, die bekannte Eisenchloridreaktion in folgender Weise anzuwenden: Man gibt zu 5 ccm Milch 5 ccm 50 %ige Schwefelsäure und 5 Tropfen einer 1 %igen Eisenchloridlösung und kocht nach Umschütteln auf. Es entsteht, sobald die Milch Formaldehyd enthält,

1. Ber. d. Unters.-Amtes Ulm 1902—1904, 23.

2. Univ. of Pennsylvania Med. Bull. Bd. XVII, 175.

3. Zeitschr. f. Hygien. 1904, 239.

4. Ann. Chim. appl. 9, 254; d. Chem. Centralbl. 1904, II, 737.

eine 5—6 Minuten anhaltende Violettfärbung, die dann in Braun übergeht. Die Reaktion gestattet noch den Nachweis von 1 mg Formol im Liter Milch.

Bestimmung des Formaldehyds in der Milch. Die Bestimmung desselben erfolgt nach Bernard H. Smith¹ durch Destillation unter Schwefelsäurezusatz aus einem Kjeldahlschen Kolben über einem Rundbrenner, wodurch das Stoßen der siedenden Milch vermindert wird, und darauffolgender Analyse des Destillates. Von wesentlichem Einfluß auf die Ausbeute an Formaldehyd im Destillate ist die Menge der zugesetzten Schwefelsäure. Bei Destillation von 100 ccm Milch mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) enthalten die ersten 20 ccm des Destillates nahezu $33\frac{1}{3}\%$ des gesamten in der angewendeten Milchmenge vorhandenen Formaldehyds. Für die Bestimmung desselben wählte Verfasser das Cyankaliumverfahren nach Romijn². Bis zur Vornahme der Formaldehydbestimmung müssen die Milchproben an einem kühlen Orte aufbewahrt werden.

Untersuchungen über die Konservierung der Milch; von C. Nicolle und E. Duclaux³. Nach Verff. kommen nur zwei Konservierungsmethoden für die Milch in Betracht, welche die physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften nicht verändern, nämlich Kälte und Wasserstoffsuperoxyd. Das Pasteurisieren zerstört wohl pathogene Keime, sterilisiert jedoch die Milch nicht und verändert die Milch in ihrer Beschaffenheit und ist dann für das erste Kindesalter schwer verdaulich, Kälte ändert die Eigenschaften der Milch nicht, ist jedoch ohne Wirkung auf die pathogenen Keime. Wasserstoffsuperoxyd ist das beste Konservierungsmittel, die Wirkung desselben auf die Bakterien dauert 8 bis 10 Stunden, nach dieser Zeit vermehren sich letztere wieder.

Über die Konservierung von Milch durch Wasserstoffsuperoxyd; von A. Renard⁴. Einige Prozent Wasserstoffsuperoxyd von 12 Vol.-% werden durch rohe Milch unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. Die Größe des Zersetzungsvermögens ist verschieden, aber mehr als 3% werden meist nur sehr langsam zerlegt. Die Temperatur scheint auf die Zersetzungsgeschwindigkeit ohne Einfluß. Zur Konservierung soll man die Milch möglichst frisch mit dem Wasserstoffsuperoxyd behandeln, dann aber 6—8 Std. an einem kühlen Orte verwahren, ehe man sie in Gebrauch nimmt. Sie zeigt dann in Geschmack, Geruch und Gerinnbarkeit durch Lab keinen Unterschied gegenüber frischer gewöhnlicher Milch. Es wird keine Sterilisation, wohl aber Erhaltung ohne Veränderung durch diese Methode bewirkt. Auf 75° erhitzte Milch zersetzt Wasserstoffsuperoxyd nicht mehr und kann demgemäß schon durch sehr kleine Mengen desselben konserviert werden.

Über die Herstellung roher steriler Milch; von H. de Waele,

1. Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 304.
1897, 18. 3. Rev. d'Hygiène 1904, 101.
de Police sanitaire 26, 97.

2. Ztschr. f. anal. Chem.
4. Rev. d'Hygiène et

E. Sugg und A. J. J. Vandeveldel¹. Verff. empfehlen zum Sterilisieren der Milch dieselbe 3—8 Tage mit 0,3 bis 0,4 % Wasserstoffsuperoxyd stehen zu lassen. Alsdann wird zur Zerstörung des Überschusses des Wasserstoffsuperoxydes defibriertes Blut, das durch 1‰ Formalin sterilisiert ist, in Mengen von etwa 0,1 bis 0,2 ccm auf 100 ccm zugesetzt. Verff. glauben, eine auf diese Weise sterilisierte Milch mehr als die v. Behringische Formalin-Milch für die Säuglingsernährung empfehlen zu dürfen.

Eine neue Methode zur Sterilisation der Milch gründete G. Budde² auf der Beobachtung, daß Wasserstoffsuperoxyd ganz bedeutend stärker bakterizid wirkt, wenn man die damit versetzte Milch auf 40—60° erhitzt, bei welcher Temperatur durch die in der Milch vorhandenen Enzyme aus dem Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff abgespalten wird. Das geschieht zwar auch schon bei gewöhnlicher Temperatur; aber zwischen 50—55° geht die Sauerstoffabscheidung bedeutend schneller vor sich, und die Wirkung des Sauerstoffs auf die Mikroorganismen ist bei erhöhter Temperatur ungleich energischer, da dieselben in der Hitze weniger widerstandsfähig sind. Verff. empfiehlt deshalb, die Milch mit Wasserstoffsuperoxyd zu sterilisieren, ein Verfahren, welches den großen Vorteil bietet, daß während desselben das Konservierungsmittel vollkommen zersetzt und unschädlich gemacht wird. Man braucht der kalten Milch nur 0,05 % Wasserstoffsuperoxyd zuzufügen und dann in geschlossenen Gefäßen 8—10 Stunden lang auf etwa 50° zu erhitzen, wobei die Milch selbst keinerlei Zersetzung erleidet. Das Wasserstoffsuperoxyd darf selbstverständlich nicht den üblichen Säurezusatz enthalten.

Eignet sich Wasserstoffsuperoxyd zum Sterilisieren der Milch?; von P. Gordan³. Verff. hat das vorstehende Verfahren von Budde nachgeprüft und fand, daß die von letzterem empfohlenen kleinen Mengen Wasserstoffsuperoxyd den Keimgehalt der Milch nicht beeinflussen und daß erst eine dreimal so große Menge Wasserstoffsuperoxyd alle Bakterien tötet. Kleinere Mengen Wasserstoffsuperoxyd beeinträchtigen den Geschmack der Milch nicht wesentlich, größere verursachen einen beißenden unangenehmen Geschmack und Milch mit 0,1 % Wasserstoffsuperoxyd ist nicht mehr genießbar.

Zur Milch-Konservierung und über Milchrahm mit Tuberkelbazillen; von Marpmann⁴. Verff. betonte zunächst, daß das früher⁵ von ihm mitgeteilte Verfahren zur Konservierung von Milch mittels Hexamethylentetramin nicht zu verwechseln sei mit denjenigen Konservierungsverfahren, welche eine längere Haltbarkeit der Milch für analytische Zwecke verfolgen. Verff. hat noch einige andere Aldehydverbindungen als Konservierungsmittel geprüft. Nach seinen Erfahrungen genügt für Milch ein geringer Zusatz von 0,5 bis 1‰ Formin-Salz vollständig, um sie von einem zum anderen Tage haltbar zu machen. Ebenso genügt dieselbe Menge Forminsalz, oder je nach Zeit und Ort eine etwas größere Menge, zum Haltbarmachen von

1. Centralbl. Bakteriol. II. Abt. 1904, 30. 2. L'Union pharm. 1904, Nr. 9; d. Pharm. Ztg. 1904, 949. 3. Centralbl. Bakteriol. 1904, II. Abt. 716. 4. Milch-Ztg. 1904, 7; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 34. 5. dies. Bericht 1903, 475.

frischem Fleisch. Die Menge von 0,2‰ Hexamethylentetramin soll nicht gesundheitsschädlich sein. — Verf. ist der Ansicht, die Tuberkelbazillen gingen infolge ihres geringen spezifischen Gewichtes (1,010 bis 1,025) leichter in den Rahm als in die spezifisch schwerere Magermilch über. — M. Kämnitz¹ wiederholte seine früher² mitgeteilten Versuche und kam wiederum zu dem Ergebnis, daß das Hexamethylentetramin infolge seiner geringen Wirksamkeit zur Konservierung von Milch ungeeignet ist.

Über die Zusammensetzung gefrorener Milch; von E. H. Farington³. Verf. fand, daß Milch, welche zu etwa 25 % Eis enthielt, in dem gefrorenen Teil einen um etwa 1 % geringeren Fettgehalt aufwies, während eine solche, die zu 40—50 % gefroren war, in beiden Teilen, in dem flüssigen und festen den gleichen Gehalt an Fett, Kasein, Mineralbestandteilen und Milchzucker aufwies.

Humanisierte Milch stellt man nach C. Hall⁴ in folgender Weise dar: Etwa 568 ccm Kuhmilch werden durch Kochen sterilisiert und darauf der Rahm von einer gleichen, anderen Menge Milch zugegeben. Die zweite Milchmenge wird mit einer Labferment und Natriumbikarbonat enthaltenden Tablette versetzt, 20 Minuten auf 37,7° C. erhitzt. Nach dem Entfernen des Geronnenen wird die Molke 2 Minuten gekocht und mit der ersten Milchmenge vereint. Diesem Gemisch werden 6 Eßlöffel gekochte Kuhmilch zugefügt.

Herstellung einer der Frauenmilch ähnlichen Säuglingsnahrung aus Kuhmilch. Um die Kuhmilch in eine Säuglingsnahrung umzuwandeln, wird nach dieser Erfindung zuerst durch Zentrifugieren der Rahm von der Magermilch getrennt, dann schüttet man etwa zur Hälfte der Magermilch so viel Wasser und Milchzucker hinzu, bis der Gehalt an Eiweiß, Zucker und Salzen demjenigen der Muttermilch ziemlich gleich ist. Das vorhandene Eiweiß der Kuhmilch hat aber nicht dieselbe Zusammensetzung wie das der Muttermilch, indem weniger gelöste (Albumin) und mehr gequollene Eiweißstoffe (Kasein) vorhanden sind. Um diese Differenz zu beseitigen, löst man durch Anwendung von eiweißlösenden Fermenten, wie Papayotin oder dergl., Kasein, bis nach etwa 50 Minuten genügend Albumin in der Milch vorhanden ist. Der so verdünnten und peptonisierten Hälfte der Magermilch wird dann der ganze abgeschleuderte Rahm wieder hinzugefügt. D. R.-P. 152 983. F. Baumann, Flensburg⁵.

Über die Zusammensetzung der Büffelmilch veröffentlichte R. Windisch⁶ folgende Analysen: Es wurde die Milch dreier Büffeldkühe von 3, 6 und 12 Jahren, während 5 Wochen der Monate Juli und August 1902 dreimal wöchentlich untersucht und zwar Morgen- und Abendmilch getrennt. Der Trockensubstanzgehalt wurde durch Eindunsten von 10 ccm Milch mit Sand und Trocknen bei 105° C. erhalten. Der Fettgehalt wurde nach Gerber und einer gewichtsanalytischen Methode bestimmt:

Trockensubstanzgehalt: bis 22 %

	Mittel	Maximum	Minimum
Morgenmilch:	20,12 %	21,86 %	16,55 %
Abendmilch:	18,88 „	21,86 „	14,47 „

-
1. Milch-Ztg. 1904, 40. 2. dies. Bericht 1903, 475.
 3. 20. Jahresber. d. Landw. Vers.-Stat. d. Univ. Wisconsin 1904, 149.
 4. Münch. Med. Wochenschr. 1904, 1757. 5. Apoth.-Ztg. 1904, 522.
 6. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II. 273.

Fettgehalt: 4 bis 11%.

	Mittel	Maximum	Minimum
Morgenmilch:	9,80%	10,28%	5,65%
Abendmilch:	7,80	10,63	4,90

Der Aschengehalt betrug:

	Mittel	Maximum	Minimum
Morgenmilch:	0,775%	0,898%	0,705%
Abendmilch:	0,831	1,041	0,754

Das spezifische Gewicht betrug:

	Mittel	Schwankung
Morgenmilch:	1,03105	1,0284 bis 1,0356
Abendmilch:	1,03265	1,0229
Morgenmilch-Serum	1,0319	1,0290
Abendmilch-Serum	1,0325	1,0300

Über die Zusammensetzung der Schweinemilch: von W. A. Henry und F. W. Woll¹. Verff. fanden in 9 Proben im Durchschnitt 80,35% Wasser, 8,24% Fett und 11,41% fettfreie Trockensubstanz. Der Fettgehalt von 68 untersuchten Proben bewegte sich zwischen 1,0 und 16,1%, im Durchschnitt betrug er 6,74%. Spätere Untersuchungen ergaben als Durchschnitt von 20 Proben folgende Zusammensetzung: 82,51% Wasser, 5,78% Fett, 6,84% Kasein und Eiweiß, 4,37% Milchzucker und 1% Mineralbestandteile. Das spezifische Gewicht betrug 1,0385. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß die Fettkügelchen der Schweinemilch um etwa $\frac{1}{4}$ so groß sind als die der Kuhmilch.

Über die Zusammensetzung der Ziegenmilch berichtete P. Buttenberg und F. Tetzner². Verff. machten darauf aufmerksam, daß die Ziegenmilch der Kuhmilch zwar sehr nahe steht, daß aber in ihrer Zusammensetzung beträchtliche Schwankungen vorkommen, so daß die in der Literatur gegebenen Mittelzahlen nicht übereinstimmen. Die »Vereinbarungen« geben für Ziegenmilch überhaupt keine Anhaltspunkte. Wenn man jedoch bei der Beurteilung der Ziegenmilch in Bezug auf Wässerung ohne weiteres die Normen für Kuhmilch anwenden wollte, so würde man meist eine ziemlich starke Wässerung annehmen müssen, da der Wert für fettfreie Trockensubstanz etwa nur 8% beträgt. So erhielten Verff. bei der Mischmilch einer Herde von 15 Tieren stets Werte, die unter 8% lagen. Eine daraufhin vorgenommene Stallprobe hatte jedoch das gleiche Resultat. Fünf von diesen Tieren konnten Verff. dann auf der Milchausstellung in Hamburg im Mai 1903 weiter beobachten. Sie erhielten bei der Untersuchung der Milch der einzelnen Ziegen folgende Durchschnittswerte:

	Laktodensimetergrade	Fett	Fettfreie Trockensubstanz
Morgenmilch	29,3	3,15	8,21
Abendmilch	28,8	3,77	8,22
Gesamtmilch	29,05	3,46	8,215

Für die Mischmilch erhielten sie nach der Beobachtung an 6 Tagen folgende Durchschnittswerte:

1. 20. Jahresber. d. Landw. Vers.-Stat. d. Univ. Wisconsin 1904, 315.
2. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I. 270.

	Fett %	Fettfreie Trockensubstanz %
Morgenmilch	3,04	8,16
Abendmilch	3,67	8,19
Tagesmilch	3,85	8,17

Zusammensetzung der Walmilch; von Backhaus¹. Die von einem säugenden und nicht trächtigen Blauwal (*Balaenopera Sibbaldi*), der an der Ostküste Islands erlegt war, stammende, etwa 200 ccm betragende Probe Milch war durch selbsttätiges Entleeren der Brustdrüse gewonnen worden. Die Milch hatte einen rötlichen Schimmer und roch stark nach Formalin, womit sie zur Konservierung versetzt war, und stellte nach dem Formalinzusatz eine Gallerte dar, die an Fließpapier nur wenig Feuchtigkeit abgab. Im Mittel enthielt die Milch 20 % Fett, 12,42 % Eiweiß, 5,68 % Milchzucker und 1,48 % Asche, mithin 39,58 % Gesamttrockensubstanz.

Kondensierte Milch. Die Milch wird unter Druck durch ein oder mehrere kolloidale Filter gegeben. Sie wird dadurch in ihre Bestandteile zerlegt. Fett und Kasein werden auf dem Filter zurückgehalten, während Zucker und die Salze als Lösung erhalten werden. Das Filtrat wird eingedampft und schließlich in mehr oder weniger trockenem Zustande mit dem auf dem Filter zurückgehaltenen Bestandteilen wieder vermischt. Dän. Pat. 6549. A. Sinding-Larsen, Frederiksværk².

Die Analyse von kondensierter Milch; von J. Br. P. Harrison³.

Über Dauermilchpräparate; von P. Buttenberg⁴.

Trocknen und Konservieren von Milch. Nach vorliegendem Verfahren wird die durch starkes Kochen mäßig eingedickte Milch in dünner gleichförmiger Schicht einer Temperatur von über 100° ausgesetzt, bis sie in einen festen, aber noch feuchten Zustand übergeführt ist. Diese noch verbleibende geringe Feuchtigkeit ist besonders deshalb nötig, um eine Krystallisation des Milchzuckers zu ermöglichen, wodurch dieser Milchbestandteil unverändert erhalten wird. Man kann nach diesem Verfahren sowohl Vollmilch, als auch Milch, aus der einige Bestandteile ganz oder teilweise entfernt worden sind (Molken oder Magermilch) trocknen. Die festen oder trockenen Milchbestandteile sind von heller Farbe und angenehmem Geruch und Geschmack. D. R.-P. 150473. J. R. Hatmaker, London⁵.

Darstellung einer trocknen Milchkonserve. Um Milch zu trocknen und zu sterilisieren, wird sie in Form eines Regens oder einer dünnen Schicht einer Temperatur über 212° F. (100° C.) ausgesetzt, um das Wasser rasch zu vertreiben und ein feuchtes Produkt zu hinterlassen, welches beim Abkühlen von selbst trocknet. Natriumphosphat oder irgend ein anderes Salz wird der Milch zugesetzt, um das Kasein in seinem natürlichen Zustande zu erhalten, wobei das Fett durch Zusatz von Natriumhydroxyd oder einem anderen Alkali haltbar gemacht wird. Wenn die Milch übermäßig

1. Molkerei-Ztg. Berlin 1904, 481. 2. Chem.-Ztg. 1904, 554.. 3. Analyst 1904, 248; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genußm. 1906, I, 280. 4. Apoth.-Ztg. 1904, 545. 5. Ebenda 268.

sauer ist, kann ihr eine kleine Menge Kalk zugegeben werden. Die Milch wird gleichmäßig auf einer erhitzten Fläche ausgebreitet oder durch einen erhitzten turmhähnlichen Raum zerstäubt. Engl. Pat. Nr. 21617 von J. A. Just in Syracuse, N. Y.¹

Über Trockenmilch, welche unter der Bezeichnung: *Poudre de lait complet* Klaus von der Chokoladenfabrik J. Klaus in Locle und Morteau in den Handel gebracht wird, berichtete A. Jaquet². Diese Trockenmilch wird nach dem Just-Hatmakerschen Verfahren gewonnen. Die Milch fällt in feinem Regen auf zwei sich in entgegengesetzter Richtung drehende Zylinder, welche von innen mit Dampf von 3 Atmosphären Druck erhitzt werden. Die Zylinder sind so angeordnet, daß zwischen denselben ein freier Raum von nur 1 bis 2 mm übrig bleibt. Die in Bewegung erhaltenen Zylinder bringen die verdampfte Milch in den freigelassenen Spalt, wo sie zusammengepreßt wird. Das dünn zusammenhängende Milchblatt trocknet selbsttätig durch die fortschreitende Abkühlung weiter, worauf dann die Masse gebrochen und gesiebt wird. Das so gewonnene pulverförmige Präparat stellt kleine Schüppchen von hellgelber Farbe dar, ist leicht zerreiblich und besitzt einen leicht aromatischen, an gekochte Milch erinnernden Geruch. Mit warmem Wasser gibt dies Pulver eine vollständig gleichmäßige Emulsion, die sich von natürlicher Milch kaum unterscheidet. Die Zusammensetzung der Trockenmilch wurde, wie folgt, gefunden: 28,76% Fett, 38,19% Zucker, 26,13% Gesamteiweiß und 6,7% Asche. Die Haltbarkeit der Präparate ist eine sehr gute.

Das von der Molkerei Oostkamp hergestellte *Milchpulver* war nach C. Huyge³ haltbar und wurde nicht ranzig. Die Löslichkeit war befriedigend. Die Zusammensetzung war folgende: das Pulver aus Vollmilch enthielt 3,62% Wasser, 5,67% Asche, 26,75% Fett, 32,06% Kasein und 31,1% Milchzucker; eine Mischung von gleichen Teilen Vollmilch und Magermilch bestand aus 5,01% Wasser, 6,67% Asche, 15,26% Fett, 38,39% Kasein und 34,67% Milchzucker.

Zur Darstellung eines konzentrierten Nahrungsmittels aus Milch entfernt man das Fett aus letzterer durch ein geeignetes Mittel, gibt einen Überschuß von Alkohol hinzu, um das Kasein auszufällen, scheidet letzteres aus der Flüssigkeitsmasse ab, indem man einen Teil der Flüssigkeit durchsiebt und den Rest abdampft, zerreibt den Niederschlag und trocknet das zerriebene Material bei einer Temperatur unter 149° F. (= 65° C.). Amer. Pat. No. 765898 von Ch. Lewis⁴ in Toronto, Kanada.

Verfahren zur Herstellung halt- und kochbarer Trinkmilch aus Magermilch und Eigelb. D. R.-P. 148096 von L. Bernegau, Hannover. Auf 1 Liter Magermilch setzt man bis zu 80 g Eigelb und pasteurisiert oder sterilisiert die erhaltene Mischung auf bekannte Weise. Indem man die Menge des zuzusetzenden Eigelbs in so niederen Grenzen hält, erzielt man eine dauernde Lösung des Eigelbs in der Magermilch, sodaß sich beim Erhitzen keine Flocken ausscheiden, indem die in der Milch enthaltenen Salze

1. Pharm. Ztg. 1904, 756. 2. Corresp.-Bl. f. Schweiz. Ärzte 1904, 745.
3. Rev. Gén. du Lait 1904, 400. 4. Chem. Ztg. 1904, 784.

das Ausfallen des Eigelbes verhindern. So wird Wohlgeschmack, Nährwert und Aussehen der sterilisierten Milch wesentlich verbessert¹.

Verfahren zur Darstellung eines dem Fleischextrakt ähnlichen Genußmittels aus Milch. D. R.-P. 148419 von Dr. G. Eichelbaum-Berlin. Die Milch wird bei 87° C. 12—15 Stunden lang peptonisiert und dann der Milchezucker durch Zusatz von Säure und Erhitzen invertiert oder umgekehrt die Inversion der Peptonisierung vorausgeschickt. Darauf werden die entstandenen Monoglykosen 2 Tage lang bei 30—32° durch Bierhefe vergoren und schließlich das so erhaltene Produkt erhitzt, filtriert, mit Kochsalz versetzt und bei gelinder Wärme im Vakuum eingedampft².

Gewinnung von löslichem Eiweiß aus Milch. Zur Darstellung eines konzentrierten Nahrungsmittels aus Milch entfernt man das Fett aus letzterer durch ein geeignetes Mittel, gibt einen Überschuß von Alkohol hinzu, um das Kasein auszufällen, scheidet letzteres aus der Flüssigkeitsmasse ab, indem man einen Teil der Flüssigkeit durchseiht und den Rest abdampft, zerreibt den Niederschlag und trocknet das zerriebene Material bei einer Temperatur unter 65° C. Amer. Pat. 765898. Ch. Lewis³, Toronto, Kanada.

Über Rahmverdünnungsmittel, die unter der Bezeichnung „Grossin“ oder „Kalk-Zuckerlösung“ am Berliner Milchmarkte erschienen sind, berichtet F. Reiß⁴. Es sind Kalk-Zuckerlösungen, die in 100 cem 10,5 g Rohrzucker und 5,6 g Kalk enthalten. Bei dem Zusatz von 6,6 g auf 1 l etwa 30 %igen Rahm wurde dieser sichtlich gelber, dicker und ließ sich innerhalb 4 Minuten zu einem steiferen und haltbareren Schnee schlagen, als der reine Rahm innerhalb 5 Minuten. Gegen die Verwendung dieser Mittel macht Verf. jedoch wesentliche Bedenken geltend. Da die Mittel durch ihre hohe Alkalität die Säure des Rahms abstupfen, kann dessen frische Beschaffenheit nach der Vermischung nicht mehr kontrolliert werden, und das hat große Nachteile, da gerade Rahm sehr viel zur Bereitung von Kindermilch und Butter dient, wozu er natürlich möglichst frisch angewendet werden soll. Andererseits dürfte die Anwendung dieser Mittel gegen § 10 des Nahrungsmittelgesetzes vom 14. Mai 1879 verstoßen, da dem Rahm durch sie scheinbar eine bessere Beschaffenheit verliehen wird, als er tatsächlich besitzt.

Über Nährkefir; von R. Kobert⁵.

Über eine im Kefir vorkommende Milbenart; von O. Rößler⁶. Kefirkörner, die aus einer Stuttgarter Kefiranstalt bezogen waren, zeigten, obwohl sie wohl getrocknet in verschlossenem Glasstöpselgefäß aufbewahrt wurden, Veränderungen: sie wurden braun und pulverig, nahmen einen widerlich käsigen Geruch an und brachten Milch nicht mehr in Gärung. Die mikroskopische Untersuchung ergab, daß die Kefirkörner durch die Lebenstätigkeit einer Milbenart zerstört worden waren. Eine von E. Breßlau ausgeführte Untersuchung ergab, daß die im Kefirpulver enthaltenen kolossalen Mengen Milben der Gattung der Tyroglyphiden angehören, d. h. sie sind Verwandte der Käsemilbe Tyroglyphus siro. Die Gattung Tyroglyphus umfaßt acht Arten, die sich alle sehr ähnlich sehen und nur durch geringfügige Merkmale, wie Zahl der Borsten, Stellung von Haftnäpfchen u. s. w. unterscheiden und fast sämtlich die gleiche Lebensweise haben. Sie leben auf alten und verdorbenen Nahrungsmitteln. Eine genaue Bestimmung der Spezies war bei den eingetrockneten Exemplaren nicht möglich. Zweckmäßig untersucht man seinen jeweiligen Kefirbezug mikroskopisch. Schon mit schwacher Vergrößerung gelingt es leicht, die seltsamen und wunderlichen Formen dieser Milbe zu erkennen.

Herstellung plastischer Massen aus Kasein. Die aus frisch gefälltem

1. Pharm. Ctrlh. 1904, 596. 2. Ebenda 462. 3. Chem.-Ztg. 1904, 784. 4. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 605. 5. Med. Woche 1904, No. 27; Apoth.-Ztg. 1904, 557. 6. Apoth.-Ztg. 1904, 508.

Kasein gepreßten Gegenstände sind ihres hohen Wassergehaltes wegen schwierig zu trocknen, ohne daß sie sich werfen und rissig werden; auch sind sie rascher Zersetzung unterworfen. Der Verwendung des trockenen Kaseins des Handels steht andererseits der Umstand im Wege, daß die Plastizität verloren gegangen und auch durch Befeuchten mit Wasser nicht wieder zu erlangen ist. Es wurde nun gefunden, daß sich beim getrockneten Handelskasein die ursprüngliche Plastizität dadurch wieder herstellen läßt, daß man es vor dem Pressen statt mit reinem Wasser mit einer schwachen oder sehr verdünnten Säure befeuchtet. Besonders eignet sich hierzu Essigsäure. D. R.-P. 147994. J. N. Reithoffer¹, Harburg a. E.

Galalith; von M. Siegfeld². Unter dem Namen Galalith bringen die Vereinigten Gummiwarenfabriken, Harburg-Wien, ein Präparat in den Handel, das aus dem Kasein der Milch durch Pressen und Behandeln mit Formaldehyd dargestellt wird. Es ist ein sehr hartes, elastisches Material, das sich sägen, bohren, feilen, polieren, dreheln läßt, und das als Ersatz für Horn, Elfenbein, Schildpatt u. s. w. dienen soll. Es wird in Platten und Stäben verschiedener Stärke und Farbe hergestellt und aus diesen werden durch mechanische Bearbeitung Gebrauchsgegenstände aller Art angefertigt. Die Ausfällung des Kaseins erfolgt durch Säure, Lab oder auch durch Schwermetallsalze. Der Kaseinniederschlag wird durch Wärme oder Druck entwässert, bis er fest und durchscheinend geworden ist, und dann durch Formaldehyd gehärtet. Besonderer Wert wird darauf gelegt, daß der Formaldehyd nicht vor dem Ausfällen des Kaseins hinzugefügt wird, sondern erst nachträglich zur Einwirkung gelangt. Durch Verwendung gefärbter Metallsalze (Kupfer, Nickel) zum Koagulieren des Kaseins oder durch Zusatz von Erd- oder Teerfarben kann dem Produkte jede beliebige Färbung verliehen werden. Die Färbung tritt sehr schön und feurig hervor. Das spezifische Gewicht des Galaliths ist 1,30; es enthält 11,36% Stickstoff = 73,66% Kasein und 6,69% Asche. Die Analyse der letzteren ergab 48,30% CaO, 2,07% MgO und 49,9% P₂O₅. Gegen indifferente Flüssigkeiten zeigt das Präparat eine sehr große Widerstandsfähigkeit; von verdünnten Säuren wird es etwas stärker angegriffen, von Alkalien noch mehr. In Wasser beginnt der Galalith nach drei Tagen weich zu werden, später wird er leicht biegsam und leicht zerbrechlich, wird auch matt. An der Luft erhält er Härte, Elastizität und Glanz wieder.

Butter und Margarine.

Untersuchungen über den Einfluß der Herstellung, Verpackung und des Kochsalzgehaltes der Butter auf ihre Haltbarkeit mit besonderer Berücksichtigung des Versands in die Tropen; von A. Kraus³. Für die Haltbarkeit der Dauerbutter ist die Höhe des Kochsalzgehaltes nicht ausschlaggebend. Butter ohne Kochsalzzusatz hält sich sehr schwierig. Ein wesentlicher Unterschied in der Haltbarkeit der mit 3 oder 5% Kochsalz versetzten Proben war nicht zu beobachten. Ein Kochsalzzusatz von 6 oder 10% beeinträchtigt die Haltbarkeit der Butter. Von wesentlichstem Einfluß auf die Haltbarkeit von Dauerbutter ist die sorgsame Herstellung derselben. Sie geschieht am besten unter Verwendung von zweimal bei 94–96° pasteurisiertem, saurem Rahm. Vor dem zweiten Pasteurisieren ist der Rahm in verschlossenem, sterilisiertem Gefäß 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufzubewahren. Wesent-

1. Apoth.-Ztg. 1904, 22. 2. Ztschr. f. angew. Chem. 1904, 1816.
3. Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesdh.-Amt 1904, B. 22, 238.

lich ist ferner ein schnelles Abkühlen des Rahms auf 6–8°, Butterung bei niedriger Temperatur und peinlichste Sauberkeit im ganzen Betriebe. Die haltbarste Dauerbutter wurde aus zweimal pasteurisiertem, saurem Rahm unter Anwendung von Reinkulturen und unter Zusatz von 3% Kochsalz dargestellt, wobei 2,2% Kochsalz in der Butter verblieb. Unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen hergestellte Dauerbutter war auch bei einem 12% übersteigenden Wassergehalt haltbar. Die geeignetsten Verpackungsgefäße für Dauerbutter sind luftdicht verschlossene Glasbüchsen. Die Lagerung der Butter in Kühl- oder Eislräumen ist für die Konservierung von großem Werte. Mit dem Versand von Butterschmalz in die Tropen sind nachstehende Erfahrungen gemacht worden: Aus zweimal pasteurisiertem Rahm hergestelltes Butterschmalz ist in geeigneter Verpackung lange Zeit haltbar. Butterschmalz ist für den Versand in die Tropen sehr geeignet. Als Versandgefäße sind luftdicht verschlossene Flaschen von der Form der Weinflaschen aus dunkelbraunem Glase zu empfehlen. Als Lagerraum ist ein Kühlraum zu wählen.

Über die Ursachen der bei in Büchsen verpackter Butter vorkommenden Zersetzungen; von L. A. Rogers¹. Aus erhitztem Rahm dargestellte Butter hält sich eine unbestimmte Zeit. Die vielfach beobachtete Zersetzung ist demnach auf Mikroben oder Enzyme, nicht auf Wirkung von Luft, Wasser, Wärme zurückzuführen. Bei der Untersuchung wurden fast keine Schimmelpilze, dagegen Bakterien aus der Heubazillengruppe gefunden, wenn die Butter schon sehr alt war; bei frischerer dagegen meist Milchsäurebakterien, welche bald abstarben; hier traten auch zahlreiche Torulaarten auf. Ein Zusammenhang der zunehmenden Säuerung der Butter mit genannten Mikroben wird jedoch nicht anzunehmen sein; wahrscheinlich ist ein lipolytisches Enzym in der frischen Butter enthalten, welches aber nicht bei den gefundenen Bakterienarten festgestellt werden konnte; dasselbe wird vielmehr von den Torulahefen produziert.

Bakteriologisch-chemische Studien über die Butter in der Provinz Posen mit besonderer Berücksichtigung der Tuberkelbazillen; von Tiemann². Im ganzen wurden die Butterprodukte von 36 verschiedenen Molkereien untersucht. Der unzweifelhafte Nachweis von virulenten Tuberkelbazillen in den Produkten gelang bei 8 verschiedenen Molkereien (= 22,22%). Eine fragliche Tuberkelbazillen-Anwesenheit wurde in 3 Fällen (= 8,33%) festgestellt. Bei den tuberkelbazillenhaltige Butter liefernden Molkereien handelt es sich ohne Ausnahme um Genossenschaftsmolkereien. Es zeigt sich also auch in der Provinz Posen in Bezug auf die Verbreitung der Tuberkulose die Gefahr der genossenschaftlichen Betriebe, wo eine einzige tuberkulose Kuh die gesamte Mischmilch infizieren kann. Noch deutlicher wird dieses Verhältnis, wenn man die untersuchten Molkereien in die drei Gruppen Groß-, Mittel- und Kleinbetriebe einteilt. Von 7 Großbetrieben mit einer Produktion von über 5000 Litern ergaben 5 (= 71,43%) tuberkulose Butter, während von 23 mittleren nur 3 (= 13,04%) mit Sicherheit und ebenfalls 3 wohl ziemlich sicher, aber nicht absolut erwiesenermaßen

1. Ztrbl. f. Bakt. 1904, 2, 888; d. Biochem. Ztrbl. 1904, 184. 2. Milch-Ztg. 1904, 550.

Tuberkelbazillen enthielten. In der Butter von den 6 Kleinbetrieben wurden in keinem Falle Tuberkelbazillen nachgewiesen.

Die wechselseitige Abhängigkeit der physikalischen und chemischen Kriterien bei der Analyse von Butterfett; von Th. E. Thorpe¹.

Die Wirkung des Kochsalzgehaltes auf den Wassergehalt der Butter; von E. H. Farrington². Verf. verarbeitete Rohbutter in ganz gleicher Weise, ein Teil als gesalzene, den andern als ungesalzene Butter. Während nun die ungesalzene eine ganz trockne Schnittfläche bot, war dieselbe bei der gesalzene Butter mit zahlreichen Tröpfchen bedeckt. Bei der Analyse erwies sich, daß die ungesalzene trocken aussehende Butter einen höheren Wassergehalt besass als die gesalzene mit den Tröpfchen auf der Schnittfläche. Im Handel wird der Wassergehalt verkehrterweise meist nach den auf der frischen Schnittfläche auftretenden Tröpfchen beurteilt.

Zur Bestimmung von Wasser in Butter und anderen Substanzen, die später mit Lösungsmitteln extrahiert werden sollen, empfiehlt R. M. Bird³ folgendes Verfahren: In ein Luftbad, das auf 98 bis 100° erhitzt, werden Gooch'sche Tiegel luftdicht eingesetzt. Letztere sind mit einem Gummistopfen verschlossen, durch den ein kurzes Glasrohr führt. In den Tiegel, der zu zwei Drittel mit Asbest gefüllt ist, werden 1,5 bis 2 g der zu untersuchenden Butter gebracht, der Tiegel luftdicht in das Luftbad eingesetzt und durch das im Gummistopfen sich befindende Glasrohr durch eine Saugpumpe trockne Luft etwa 20 bis 30 Minuten lang durch den Tiegel gesogen. Die Gewichtsdivergenz stellt den Wassergehalt der angewendeten Menge Butter dar. Bei wiederholtem, 5 bis 10 Minuten langem Trocknen findet in der Regel keine weitere Abnahme statt. Der Tiegel wird alsdann in einen geeigneten Extraktionsapparat gebracht. Verf. empfiehlt, das Luftbad gleich für mehrere Bestimmungen einzurichten.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes in der Butter verfährt man folgendermaßen: Man vermischt eine abgemessene Menge geschmolzener Butter mit einer abgemessenen Menge Schwefelsäure, welche 4% Amylalkohol enthält, schüttelt dieses Gemisch und läßt es absitzen. Darauf mißt man die Menge des klaren Fettes, welches die obere Schicht bildet, und ebenso auch die Menge der unter der Fettschicht abgelagerten Schwefelsäure. Nun zieht man von letzterer Menge die Menge der benutzten Säure ab und findet hierdurch die Menge des in der Butter enthaltenen Wassers. Zu der Prüfung wird ein eigens graduiertes Gefäß benutzt. Amer. Pat. 749343. M. Vogtherr, Berlin⁴.

Als ein *einfaches Verfahren zur Bestimmung des Fettes in der Butter* empfiehlt A. Hesse⁵ die Gottliebsche Methode für die Bestimmung des Fettes in Milch in folgender Fassung: Unge-

1. Journ. Chem. Soc. London 1904, 248; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1904, II, 581. 2. 20. Jahresber. d. Landw. Vers.-Station der Univ. Wisconsin 1904, 143. 3. Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, 818; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1905, I, 175, Abbild. 4. Chem.-Ztg. 1904, 109. 5. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1904, II, 673.

fähr 1,5–2,0 g der gut durchgemischten Butter werden in einer etwa 3 cm langen halbcylindrischen, durch Aufspalten einer dünnwandigen Glasröhre erhaltenen Unterlage abgewogen und in den Gottliebschen Schüttelzylinder geschoben. Durch Hinzufügen von etwa 8 ccm heißen Wassers bringt man die Butter zum Schmelzen, nötigenfalls wird in heißes Wasser gestellt. Man mischt mit 1 ccm Ammoniak, darauf mit 10 ccm Alkohol, bis sich die Eiweißstoffe aufgelöst haben. Nach dem Erkalten schüttelt man die Mischung mit 25 ccm Aether, darauf mit 25 ccm Petroläther aus, hebert die klare Fettlösung in einen Kolben ab, fügt zum Rückstand 50 ccm Aether hinzu, hebert, ohne durchgeschüttelt zu haben, ab, schüttelt darauf mit 50 ccm einer Mischung aus gleichen Teilen Aether und Petroläther aus, fügt diese nach dem Absetzen zu den ersten Fettlösungen, verdunstet den Aether, trocknet und wägt das zurückgebliebene Fett.

Über die Bestimmung der Reichert-Meisslschen Zahl; von Netschajew und Persidsky¹. Verff. prüften die von Sendtner und Wollny, Leffmann und Beam und Schwanert vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung der Reichert-Meisslschen Zahl nach. Bei Anwendung der Methode Schwanert wurden zu niedrige Zahlen erhalten infolge der Verflüchtigungen der flüchtigen Fettsäuren in Form zusammengesetzter Ester des Äthylalkohols. Dieser Fehler kann vermieden werden, wenn man, wie Verff. empfehlen, zur Verseifung 5 g Butter mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ N-Lauge statt $\frac{1}{100}$ N-Lauge versetzt. Alle diese Arbeitsweisen liefern gleich genaue Ergebnisse, als einfachste ist die Methode von Leffmann und Beam vorzuziehen.

Vorsicht bei der Beurteilung von Butter des allgemeinen Handels nach der Reichert-Meisslschen Zahl; von C. Enoch². Verff. hält es für absolut notwendig, neben der Reichert-Meisslschen Zahl auch die Verseifungszahl zu bestimmen. Jede Butter ist als verdächtig zu erklären, wenn das Verhältnis der beiden Zahlen kein normales ist.

Über die Untersuchung und Beurteilung der Speisefette; von A. Juckenack und R. Pasternack². Zum Nachweis der Fälschungen der Butter mit anderen Fetten legen Verff. neben der Bestimmung der üblichen Konstanten Wert auf die Ermittlung der sogen. »Differenz«. Letztere erhält man, wenn man von der Reichert-Meisslschen Zahl die um 200 verminderte Verseifungszahl abzieht. Die Differenz beträgt bei reiner Butter gewöhnlich ± 0 (bez. + 4,25 bis – 3,5), bei anderen Fetten und bei Gemischen ist sie wesentlich verschieden. Außerdem empfehlen Verff. die Bestimmung der mittleren Molekulargewichte der flüchtigen und nichtflüchtigen Fettsäuren nach folgender Methode: 10 g Fett werden mit Glycerin-Natronlauge nach Leffmann-Beam in einem 300 ccm-Kolben verseift, die flüssige Seife in einen Ammoniak-

1. Farmazeft 1904, 4 u. 45. 2. Ztschr. f. öffentl. Chem. 1904, 85.
3. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1904, I, 193.

destillationskolben nach Bremer gebracht und nach dem Erkalten 80 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:10) hinzugefügt. Dann werden die flüchtigen Fettsäuren mit einem starken Wasserdampfstrome abdestilliert und etwa 300 ccm Destillat aufgefangen. Die im Kolben zurückbleibende Flüssigkeit verdünnt man mit viel heißem Wasser und läßt erkalten. Dann hebt man die auf der Flüssigkeit schwimmenden Fettsäuren ab, wäscht sie wiederholt mit Wasser und löst sie in Äther. Die ätherische Lösung wird noch drei- bis viermal mit Wasser ausgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther verjagt. Ungefähr 2 g der Fettsäuren werden genau abgewogen, in neutralem Alkohol gelöst und mit Normal-Kalilauge und Phenolphthalein titriert. Man erhält dann das Molekulargewicht der festen unlöslichen Fettsäuren nach der Formel:

$$M = \frac{P \cdot 1000}{K}$$

wo P das Gewicht der Fettsäuren, K die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Kalilauge ist. Ferner wird ein Teil des erhaltenen durchmischten und filtrierten Destillates, 150 bis 300 ccm, mit $\frac{1}{10}$ -N.-Kalilauge titriert und dann in einer flachen gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft und im Wassertrockenschrank bis zum gleichbleibenden Gewichte getrocknet. In der Lauge muß der wirkliche Alkaliegehalt durch Neutralisation mit $\frac{1}{10}$ -N.-Schwefelsäure, Eindampfen und Wägung ermittelt werden. Man erhält dann das Molekulargewicht der flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren nach der Formel:

$$M = \frac{(\alpha - K \cdot b) 10 \cdot 1000}{b}$$

wobei α = gefundene Gramme des fettsauren Salzes, b = Anzahl der verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Alkali, k das für je 1 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Alkali von dem fettsauren Salze in Abzug zu bringende Gewicht, bestehend aus dem Gewichte des wirklich vorhandenen Alkalis abzüglich des Gewichtes des bei der Neutralisation austretenden Hydratwassers, 0,0009 g für 1 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Alkali. Auf diese Weise wurden folgende Molekulargewichte gefunden:

	Fettsäuren:	
	flüchtige	nichtflüchtige
Butter	95,0 bis 99,0	259,5 bis 261,0
Schweinefett, deutsch und amerikanisch	—	271,5 „ 273,5
Kokosfett (nach verschied. Verfahren gereinigt)	130,0 „ 145,0	208,5 „ 210,5
Gänsefett	—	{ wie
Hammelfett	—	{ Schweinefett
Rindsfett	—	{ um 270,0
Baumwollsaamenöl, Sesamöl, Olivenöl	—	279,0 bis 283,0
Margarine ohne Kokosfett		wie Schweinefett

Nach diesem Verfahren ist Butter mit 10 pCt. Kokosfett, die bei der gewöhnlichen Analyse normale Werte liefern kann, mit Sicherheit zu erkennen. Ferner kann dadurch die Frage entschieden werden, ob die flüchtigen Fettsäuren einer Margarine dem Milchfette oder zugesetztem Kokosfette entstammen. Den Hauptwert ihrer Ausführungen legen Verf. aber darauf, daß bei der Beurteilung von Fetten das Verhältnis der ermittelten Werte zu einander berücksichtigt wird.

Über eine anormale Butter berichtete A. Reinsch¹. Verf. kontrollierte an einer Reihe von Butterproben mit normalen Werten für die Reichert-Meisslsche und die Verseifungszahl das mittlere Molekulargewicht der nichtflüchtigen, wasserunlöslichen Fettsäuren nach der von Juckenack und Pasternack angegebenen Methode und fand die von jenen angegebenen Grenzen von 259,5 bis 261 bestätigt. Im Juni fand Verf. jedoch eine Butterprobe, die folgende Werte gab: Refraktometeranzeige + 0,9. Reichert-Meisslsche Zahl 25,88, Verseifungszahl 222,4, Molekulargewicht der nichtflüchtigen wasserunlöslichen Fettsäuren 264,0, Sesamöl nicht nachweisbar. Es handelte sich um eine zweifellos reine Butter. Eine aus der betreffenden Milch selbst hergestellte Butterprobe ergab sogar für das Molekulargewicht der nichtflüchtigen, wasserunlöslichen Fettsäuren 269,3, 268,9 und 269,4. Verf. ist der Ansicht, daß das Molekulargewicht der Fettsäuren ähnlichen Einflüssen unterliegt, wie die Reichert-Meisslsche Zahl, und daß die Bestimmung derselben vielleicht auch keinen größeren Wert besitzt, wie die Bestimmung der letzteren Zahl.

Über das mittlere Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren der holländischen Butter machten A. Olig und J. Tillmans eine Mitteilung, aus der hervorgeht, daß das Molekulargewicht bei reiner Butter durchaus nicht immer innerhalb der von Juckenack und Pasternack angegebenen Grenzen liegt, daß es sogar im Herbst bis auf 271 heraufgeht. Die Butterproben waren aus importierter holländischer Milch von dem Verf. selbst gebuttert. Ein gleiches Resultat ergab die Untersuchung einer Mischmilch in der Gegend von Cleve. Es ist also nicht angängig, vor völliger Aufklärung der Verhältnisse eine Butterprobe wegen zu hohen Molekulargewichtes der nichtflüchtigen Fettsäuren zu beanstanden.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Kokosfettes in der Butter; von E. Polenske². Verf. bestimmt gleichzeitig mit der Reichert-Meisslschen die Anzahl Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ N-Lauge welche erforderlich sind für die mit Wasserdämpfen flüchtigen aber unlöslichen Fettsäuren und nennt die Zahl die „*Neue Butterzahl*“ (N. B.-Z.). Diese neue Butterzahl ist nämlich für Kokosfett verhältnismäßig hoch, Verf. fand dieselbe in 4 Proben zu 16,8 bis 17,8, während sie für Butter niedrig ist, 1,5 bis 3,0. Die Ausführung des Verfahrens ist folgende: In üblicher Weise werden 5 g klar filtrierte Butterfett, 20 g Glycerin und 2 ccm Natron-

1. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1904, II, 505. 2. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1904, II, 728. 3. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1904, I, 278.

lauge (1:1) über der Flamme in einem Kolben von 300 ccm Inhalt von Jenaer Glas verseift. Die Seife wird in 90 ccm vorher ausgekochtem Wasser gelöst. Diese Lösung muß vollständig klar und farblos oder nur schwach gelblich gefärbt sein. Alle vertalgten und ranzigen Fette, die eine braune Seifenlösung geben, sind daher von der Untersuchung auszuschließen. Die auf etwa 50° erwärmte Seifenlösung wird zuerst mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (25 ccm H_2SO_4 zu 1 Liter), alsdann mit einer Messerspitze voll Bimsteinpulver versetzt und nach sofortigem Verschluss des Kolbens der Destillation unterworfen. Es ist sehr zweckmäßig, die Flamme schon vorher so zu regulieren, daß das Destillat von 110 ccm innerhalb 19 bis 21 Minuten erhalten wird. Die Kühlung ist so zu regulieren, daß das Destillat die normale Temperatur von 20 bis 23° besitzt. Sobald 110 ccm überdestilliert sind, wird die Flamme entfernt und die Vorlage durch einen Masscylinder von 25 ccm Inhalt ersetzt. Der Kolben wird 10 Minuten lang in Wasser von 15° gestellt. Nach 10 Minuten stellt man den Aggregatzustand der auf dem Destillat schwimmenden Säure fest; ob dieselbe aus einer festen oder halbweichen, trüben formlosen Masse, oder ob sie aus klaren Öltropfen besteht. Das Destillat wird dann gut durchgeschüttelt, durch ein Filter von 8 cm Durchmesser filtriert und im Filtrat die Reichert-Meisslsche Zahl bestimmt. Nachdem das Destillat ganz abfiltriert ist, wird das Filter dreimal mit je 15 ccm Wasser gewaschen. Dieses Waschwasser wird vorher zum dreimaligen Nachspülen des Kühlrohrs, des Masscylinders und des 110 ccm-Kolbens benutzt. Wenn das letzte Waschwasser, von dem die zuletzt abfiltrierten 10 ccm durch 1 Tropfen $\frac{1}{10}$ N-Lauge neutralisiert werden müssen, abgetropft ist, wird in gleicher Weise dreimal mit je 15 ccm 90%igem Alkohol verfahren. Die vereinigten alkoholischen Filtrate werden alsdann nach Zusatz von 3 Tropfen Phenolphthalein mit $\frac{1}{10}$ N-Lauge bis zur deutlich eintretenden Rötung titriert. Butter mit niedriger Reichert-Meisslschen Zahl besitzt auch eine niedrige neue Butterzahl, umgekehrt solche mit hoher Reichert-Meisslschen Zahl eine höhere neue Butterzahl und zwar besteht ein deutlich korrespondierendes Verhältnis. Bei Reichert-Meisslschen Zahlen von 20—30 liegt die neue Butterzahl innerhalb der Grenze von nahezu 1,3 bis 3,0. Ein Zusatz von Kokosfett zur Butter erniedrigt die Reichert-Meisslsche Zahl und erhöht die neue Butterzahl und zwar tritt bei 10% Kokosfettzusatz im Mittel eine Erhöhung um 1,0 ein, bei 15% um 1,6 und bei 20% um 1,9 ein, bei über 20% findet eine stärkere Erhöhung statt. Verf. gab die Befunde der Untersuchungen von einer Reihe reiner Butterproben, sowie solcher, die mit wechselnden Mengen Kokosfett versetzt waren, an. Aus den angeführten Tabellen läßt sich die zugesetzte Menge Kokosfett aus der Bestimmung der Reichert-Meisslschen und der neuen Butterzahl leicht berechnen.

Neues Verfahren zum Nachweis der Butterfälschung mit Kokosfett und seinen verschiedenen Handelsformen; von A. Muntz und

H. Coudon¹. Verff. empfehlen eine Methode, die sich mit der von Polenske (s. oben) vorgeschlagenen Methode zum Nachweis von Kokosfett in der Butter fast deckt, nur wenden Verff. eine andere Berechnungsweise an.

Versuche über den Nachweis von Kokosfett in Butter; Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren; von Ferd. Jean². Verf. stellte Untersuchungen über die von Wauters³ empfohlene Methode zum Nachweis von Kokosfett in der Butter an und modifizierte die Methode. Verf. trennte zunächst die wasserunlöslichen Fettsäuren von den wasserlöslichen. 5 g Fett wurden durch alkoholische Kalilauge verseift und nach Verjagung des Alkohols die Seife in heißem Wasser gelöst und mit Magnesiumsulfat gefällt. Die Magnesiaseife wurde kalt abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat etwa 100 ccm betrug. Das Filtrat wurde mit 40 ccm 25%iger Schwefelsäure destilliert, bis 100 ccm übergegangen waren. Das Destillat wurde nach Filtration mit $\frac{1}{10}$ N-Lauge titriert. Die Magnesiaseife wurde alsdann in den Kolben zu dem Destillationsrückstand gebracht und in gleicher Weise 100 ccm abdestilliert, filtriert und titriert. Alsdann wurde zu dem Rückstand etwas Alkohol zugesetzt und derselbe abdestilliert, zwecks Lösung der im Kühlrohr haftenden und auf dem Filter gesammelten unlöslichen flüchtigen Fettsäuren. Die alkoholische Lösung wurde ebenfalls mit $\frac{1}{10}$ N-Lauge titriert. Verf. fand, daß die Gesamtmenge der flüchtigen Fettsäuren in 200 ccm Destillat enthalten ist und daß lösliche nichtflüchtige Fettsäuren in geringer Menge im Destillationsrückstande enthalten sind infolge geringer Löslichkeit der Magnesiaseife. Bei dieser Arbeitsweise wurden bei Kokosfett für das 1. Destillat 7 ccm, für das 2. Destillat 5,4 ccm = zusammen 12,4 ccm $\frac{1}{10}$, für die in Wasser unlöslichen Fettsäuren 8,5 ccm und für die in Wasser löslichen, nicht flüchtigen Fettsäuren 0,85 ccm $\frac{1}{10}$ N-Lauge verbraucht. Bei Butterproben fand Verf. für die wasserlöslichen flüchtigen Fettsäuren 21,8 bis 27,5 und 5,3 bis 10,7 = zusammen 30,4 bis 33,0 für die erste Gruppe der Fettsäuren 30,4–33,0, für die zweite 0,54–1,9 und für die dritte 0,00 bis 0,45. Durch einen Zusatz von Kokosfett zur Butter wird also die Menge der wasserlöslichen flüchtigen Fettsäuren erniedrigt, diejenige der wasserunlöslichen flüchtigen erhöht. Mengen bis herunter zu 10% Kokosfett konnten auf diese Weise nachgewiesen werden. Sodann bestimmte Verf. noch die Säurezahl der im Destillationskolben zurückgebliebenen nicht flüchtigen unlöslichen Fettsäuren. Hier machte sich ein Zusatz von 10% Kokosfett in der Mehrzahl der Fälle durch eine Erhöhung der Säurezahl von etwa 202 auf 212 und Erniedrigung des Schmelzpunktes von 38–42° auf 36,8 bis 37,4° bemerkbar.

Über den Nachweis von Butterfälschungen mittels der Phy-

1. Rev. Génér. du Lait 1904, 352; Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genußm. 1905, I. 41. 2. Annal. chim. analyt. 1903, 441. 3. Dies. Bericht 1902, 495.

tosterinacetatprobe; von M. Siegfeld¹. Von den verschiedenen Methoden zur Gewinnung der unverseifbaren Substanz ist das Bömersche Verfahren das beste, wenn es auch umständlich und infolge des Ätherverbrauches kostspielig ist. Verfasser änderte es insofern etwas ab, als er vor dem Abdestillieren die ätherischen Auszüge vereinigte und mehrmals mit Wasser ausschüttelte, um Alkohol und Seife zu entfernen. Dadurch wird das zeitraubende Verjagen des in den Äther übergegangenen Alkohols vermieden, und der abdestillierte, etwas wasserhaltige Äther kann sofort wieder verwendet werden. Zur Beobachtung der Kristallform ließ Verfasser die Hauptmenge auskristallisieren und brachte dann von der Mutterlauge einen Tropfen auf den Objekträger, aus dem dann einzelne Kristalle von wohlausgebildeter Form sich bilden. Die teleskopartige Nadelform wurde selten beobachtet, nur die Acetate kristallisierten häufig in dieser Weise. Verf. hat dann verschiedene reine Cholesterine, reine Phytosterine und die entsprechenden Körper aus Fettgemischen dargestellt und die Schmelzpunkte derselben, sowie die der Acetate und die Ausbeute bestimmt. Die Rohphytosterine sind wesentlich schwerer zu reinigen, als die Cholesterine, weil in ihnen auch ölige Bestandteile enthalten sind. Verf. kristallisierte daher aus ziemlich viel Alkohol um rührte nach dem Auskristallisieren nochmals auf und ließ dann $\frac{1}{2}$ Minute absetzen. Dadurch wurde ein großer Teil des Öles im Alkohol verteilt und konnte mit abgegossen werden. In dem Rohphytosterin aus Rüßöl wurde noch ein zweiter kristallisierender Körper gefunden, der von dem Acetate durch fraktionierte Kristallisation getrennt wurde und nach der 13. Kristallisation bei 145,6 bis 146,6° C schmolz. In dem Rohphytosterin aus Baumwollsaamenöl waren zwei nicht acetylierbare, kristallisierende Körper vom Schmelzpunkte 92,7 bis 93,7° C bzw. 121,8 bis 122,8° C enthalten. Das Rohphytosterin aus Kokosfett ist nur in geringer Menge vorhanden und enthält neben viel Öl nur kleine Mengen kristallisierender Körper. Es konnte durch Ausziehen mit niedrig siedendem Petroläther gereinigt werden, in dem das Öl fast unlöslich war. Bei den ersten Kristallisationen waren undeutliche runde Begrenzungen vorherrschend. Das Acetat kristallisierte in parallel verwachsenen, sechseckigen Blättchen von anscheinend derselben Form, wie die des Phytosterins. Nach den Ergebnissen der Untersuchungen ist es möglich, die Beimischung von etwa 10% Margarine oder von 1% Sesamöl im Butterfette mit Sicherheit nachzuweisen. Die Methode erfordert nur eine gewisse Übung im Umkristallisieren so kleiner Substanzmengen.

Zum Nachweis von Kokosfett in der Butter; von A. Segin². Verf. brachte über die verschiedenen Verfahren zum Nachweis von Kokosfett in der Butter eine Nachprüfung und ein kritisches Sammelreferat. Verf. bestimmte auch die Gesamtmenge der flüchtigen wasserlöslichen und wasserunlöslichen Fettsäuren im Kokosfett und Hammeltalg, um zu sehen, in welcher Weise bei fortgesetzter

1. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 577. 2. Arch. der Pharm. 1904, 441.

Destillation das Verhältnis der wasserlöslichen und wasserunlöslichen Fettsäuren sich gestaltet. Er fand, daß die flüchtigen wasserlöslichen Fettsäuren des Kokosfettes sich viel rascher vermindern als die wasserunlöslichen und daß selbst bei öfters wiederholter Destillation kein neutrales Destillat erhalten wird. Das mittlere Molekulargewicht der flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren im Kokosfett fand Verf. zu 114, das der wasserunlöslichen zu 163, das der Gesamtmenge der flüchtigen Säuren zu 156. Hieraus lässt sich schließen, daß erstere vorzugsweise aus Kapronsäure (Molekulargewicht 116), die wasserunlöslichen aus Kaprinsäure (Mol.-Gew. 172) bestehen.

Verhalten kokosöhlaltiger Butter. Nach P. Soltsien¹ läßt sich Kokosöl in Butter schon am verminderten Schmelzgrad einerseits, anderseits aber, wenn mehr Kokosfett zugegen, an den eigentümlichen Kristallisationsformen erkennen, wenn das geschmolzene verdächtige Butterfett bei 20° C stehen gelassen wird. Es treten kugelige Gebilde auf, die von radial gestellten Nadeln gebildet werden. Bei dichter werdender Kristallisation verschieben sich die Kugelformen der Kristallbüschel und nehmen Vieleckform an, so daß, wenn die Erstarrung des Fettes eine vollständige geworden ist, die Fettoberfläche ein eigenartig marmoriertes Aussehen zeigt.

Zum Nachweis von Fluoriden und anderen Antiseptics in der Butter schmilzt man nach A. Leys² 150–200 g Butter und gießt nach 3–4 Stunden den größten Teil der geklärten Flüssigkeit ab. Zu dem aus Schmelzwasser, Kasein und Fett bestehenden noch heißen Rückstand gibt man 30–35 ccm siedende 2%ige Pikrinsäurelösung. Am folgenden Tage durchsticht man die geronnene Fettschicht und filtriert einen Teil der gelben Flüssigkeit klar ab. Gibt man zu dem klaren Filtrat nun einige Tropfen Chlorcalciumlösung, so erhält man bei Gegenwart von Fluoriden beim Kochen eine deutliche Trübung bzw. einen Niederschlag, der manchmal auch schon in der Kälte entsteht. Hat sich so die Gegenwart von Fluoriden verraten, so weist man dieselben in der Asche der Butter noch in üblicher Weise zweifellos nach. Besser als Calciumchlorid hat sich als Reagens für die geschilderte Vorprüfung eine Lösung von 10 g Zitronensäure in Wasser, der man während des Siedens überschüssiges Calciumphosphat zusetzt, erwiesen. Von der filtrierten und auf 100 ccm ergänzten Flüssigkeit gibt man 1 ccm zu dem klaren Pikrinsäurefiltrat. Phenolartige Antiseptika weist man in der wässrigen Flüssigkeit durch Ferrisalzlösung nach, die durch dieselbe braun gefärbt wird. Borsäure wird im Schmelzwasser nachgewiesen, indem man eindampft, die Pikrinsäure durch Sublimation entfernt, dann weiter erhitzt und in der Asche die Borsäure nachweist.

Über die Zusammensetzung der niederländischen Butter, herstam-

-
1. Berliner Markthallen-Ztg. 1904, 248; d. Pharm. Centralh. 1904, 773.
 2. Journ. de Pharm. et Chim. 1904, XIX, Nr. 5; d. Pharm. Ztg. 1904, 385.

ment aus der Staatskontrolle unterstellten Molkereien; bearbeitet von van Sillevoldt¹.

Untersuchung der Einflüsse, welche für die Zusammensetzung der Butter in Limburg maßgebend sind; von D. Knüttel².

Holländische Butter untersuchte A. Olig³. Die Untersuchung von 44 Kübeln ergab folgende Mittelzahlen: Refraktion + 0,1, Reichert-Meisslsche Zahl 22,7, Verseifungszahl 219,1, Jodzahl 39,3, mittleres Molekulargewicht der unlöslichen Fettsäuren 265,7. Wahrscheinlich handelte es sich um geschickt gefälschte Butter, die sich auf Grund der der holländischen Butter bezüglich der Konstanten eingeräumten Ausnahmestellung leicht der Beanstandung entzieht.

Zur Beurteilung der holländischen Butter; von Grossmann und Meinhard⁴. Die durch die Untersuchungen von van Rijn festgestellte Tatsache, daß die holländische Butter sehr niedrige Reichert-Meisslsche Zahlen aufweist, wurde nach Verff. von einer gewissen Klasse holländischer Händler ausgenutzt. Die Händler kauften die Butter holländischer Genossenschaftsmolkereien auf und versetzten sie mit einem gewissen Prozentsatz fremder Fette oder einer sogenannten Mischbutter aus Oleomargarin, Neutrallard, Kokosfett und Cottonöl, so daß die Reichert-Meisslsche Zahl noch in den erlaubten Grenzen blieb. Derartige Fälschungen sind nach Verff. nur schwer nachzuweisen. Um sie zu entdecken, muß man die Böhmische Phytosterinacetatprobe, das Verfahren von Juckenack der Bestimmung des Molekulargewichts der nichtflüchtigen in Wasser unlöslichen Fettsäuren und die Bestimmung der neuen Butterzahl nach Polenske anwenden.

Zur Untersuchung von künstlicher und natürlicher Butter hat Quartaroli⁵ die kryoskopische Methode dahin abgeändert, daß an Stelle des Benzols Eisessig als Lösungsmittel Anwendung findet: Etwa 30 g der Butter werden bei 60° geschmolzen und getrocknet; 5–6 g der getrockneten Butter werden in einen Kolben von 50 ccm Inhalt filtriert und mit Eisessig (etwa 50 ccm) versetzt und geschüttelt. Der sorgfältig geschlossene Kolben wird 24 Stunden stehen gelassen, dann die Lösung filtriert und die Erniedrigung des Gefrierpunktes kryoskopisch bestimmt. Für echte frische Butter schwankte diese von 0,54–0,57, für echte alte Butter von 0,52 bis 0,53, für Margarine von 0,17–0,20. Für Mischungen von 80 % Butter und 20 % Margarine betrug sie 0,36.

Über die Erkennung von wiederaufgefrierter Butter; von G. F. Patrick⁶.

Untersuchungen über Bruchbutter (beurre de brèches); von G. Fascetti⁷. Verf. empfiehlt zum Nachweis von Bruchbutter folgendes Verfahren: 0,5 g Roccellin werden in 150 ccm 65 %igem Alkohol gelöst und nach der Filtration möglichst unter Luftabschluß aufbewahrt. In einer Porzellanschale werden alsdann 2 g Butter abgewogen und sehr vorsichtig bis zum Erweichen erwärmt. Die Butter wird alsdann sorgfältig mit 4–5 Tropfen der Roccellinlösung durchgearbeitet und dies Verfahren wird solange

1. d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 414. 2. Ebenda 733.

3. Ber. d. Unters.-Amtes Emmerich 1903/4, 21. 4. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 237.

5. Staz. speriment. agrar. ital. 1904, 37, 18; d. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 354. 6. d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 174. 7. Rev. Génér. du Lait 1904, 409.

wiederholt, bis 12–15 Tropfen Farblösung aufgenommen sind. Betrachtet man nun die Butter unter dem Mikroskop, so ist reine Rahmbutter ungefärbt, in Bruchbutter oder Mischungen beider sieht man größere oder kleinere blutrote Flecke, die rotgefärbten Kaseinflocken.

Reaktion auf Orlean; von Lolke Dokkum². Eine charakteristische Reaktion auf Orlean in alkalischer Lösung, wie sie zum Käsefärben gebraucht wird und im Handel vorkommt, ist folgende: Man läßt in einem Reagensglase zu einer verdünnten klaren alkalischen Orleanlösung ein gleiches Volumen Salpetersäure längs der Wandungen des Röhrchens vorsichtig zufließen, sodaß zwei Flüssigkeitsschichten entstehen. An der Berührungsfäche beider bildet sich sofort eine intensiv blaue Zone, die sich der Salpetersäure mitteilt, aber rasch in Grün übergeht. Gleichzeitig entsteht in der überstehenden orleanhaltigen Schicht eine ziegelrote Trübung. Beim vorsichtigen Schütteln nimmt die gesamte Flüssigkeit eine grüne Farbe an, die in Gelb und Hellgelb übergeht.

Borsäurehaltiges Pergamentpapier. Gelegentlich der Untersuchung von Margarine, die in Pergamentpapier verpackt war, konnte Karl Fischer³ feststellen, daß in einigen Fällen in den äußeren Schichten der Margarine Borsäure vorhanden war, während in der Mitte der Stücke Borsäure nicht nachzuweisen war. Es wurden aus dieser Veranlassung 124 Proben Pergamentpapier auf Borsäure mit dem überraschenden Ergebnis untersucht, daß nur 17 Proben ganz frei von Borsäure bzw. borsäuren Salzen waren. In einigen Fällen wurde die Borsäure quantitativ bestimmt und in 100 g Papier 0,384, 0,870, 1,08 und 1,13 g Borsäure ermittelt. Durch weitere Versuche wurde ferner der Beweis erbracht, daß Margarine aus borsäurehaltigem Pergamentpapier beim Lagern Borsäure aufnehmen kann. Schließlich wies Verf. noch darauf hin, daß die im Handel befindlichen Kurkumapapiere nicht alle in gleicher Schärfe auf Borsäure reagieren. Ein gutes Papier gibt die Reaktion noch mit einer Lösung, die in 100 ccm höchstens 0,05 g Borsäure enthält. Zum Lösen der Asche erwies sich am besten eine Mischung aus 1 Teil Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und 2 Teilen Wasser. Auch H. Lührig und Fr. Wiedmann⁴ berichteten über Pergamentpapier, welches borsäurehaltig war und aus dem beim Verpacken der Margarine in demselben in die Randpartieen der Margarine Borsäure übergegangen war. Die Mitte der betreffenden Stücke Margarine war frei von Borsäure.

Untersuchungen über die Haltbarkeit der Margarine mit besonderer Berücksichtigung des Versands in die Tropen; von A. Kraus⁴. Die Versuche Verf.s berechtigen zu der Schlußfolgerung, daß Margarine und Margarineschmalz bei geeigneter Aufbewahrung und Verpackung Monate hindurch haltbar ist. Zur Verpackung von Margarine für den Versand in die Tropen sind luftdicht verschlossene Glasgefäße oder auch gut verzinnte Blechdosen geeignet. Für den Versand von Margarineschmalz empfiehlt sich die Verwendung von luftdicht verschlossenen Flaschen, zur Aufbewahrung ein Kühlraum.

Studie über das Bräunen und Schäumen von Naturbutter und

1. Pharm. Weekbl. 1904, No. 13. 2. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, 417. 3. Jahresber. d. chem. Unters.-Amtes Chemnitz 1905.
4. Arb. a. d. Kaiserl. Gesdh.-Amt 1904, 293.

Margarine beim Braten; von Paul Pollatscheck¹. Gelegentlich der Untersuchung einer »Renovated-Butter« fand Verf., daß diese beim Braten wohl bräunt, aber nicht schäumt. Verf. vermutete, daß der Körper, der das Schäumen der Butter bewirkt, in Wasser löslich sein müsse. Um diese Ansicht zu prüfen, extrahierte Verf. eine größere Menge ungesalzener Butter mit destilliertem Wasser und dampfte die Lösung ein. Der Rückstand reagierte alkalisch, beim Ansäuern schieden sich Fettsäuren aus. Wurde ein Teil der Lösung vor dem Eindampfen mit Äther ausgezogen, so schieden sich beim Ansäuern wieder Fettsäuren aus. Es waren also geringe Mengen Seife vorhanden, die, so lange Wasser vorhanden war, beim Erhitzen der Butter schäumten. Tatsächlich reagieren auch alle Margarinefabrikate, die beim Erhitzen schäumen, alkalisch. Weder Eigelb, noch Lecithin u. s. w. sind nötig, um ein beim Erhitzen schäumendes Produkt zu erhalten, ein geringer Zusatz von Natriumbikarbonat genügt. Wiederholte Beobachtungen und Versuche ergaben weiter, daß das Bräunen der Butter nicht allein durch Lecithin bewirkt wird. Beim Abbraten von Naturbutter wird auch das Fett, nicht nur der Bodensatz dunkelbraun, beim Braten der Margarine, die mit Eiweiß oder Eigelb und Milchzucker versetzt ist, entsteht zwar ein stark gebräunter Satz, das Fett selbst aber bleibt gelb oder wird nur ganz wenig dunkler. Versuche zeigten, daß ein Zusatz von 4,5 % Lecithin zu Margarine erforderlich ist, um eine gleiche Bräunung des Fettes herbeizuführen wie die bei Butter mit einem Gehalte von 0,38 % Lecithin. Es kann also nicht das Lecithin allein sein, das das Bräunen der Naturbutter bewirkt.

Über das Bräunen und Schäumen von Butter und Margarine beim Braten; von G. Fendler². Die Ansichten über die Ursachen des Bräunens und Schäumens der Naturbutter gehen noch recht weit auseinander; auch ist man sich noch nicht einig über das geeignetste Mittel, die erwähnten wertvollen Eigenschaften der Naturbutter auf die Margarine zu übertragen. Verf. hat infolge der Arbeit von Pollatscheck (s. oben), der das Schäumen der Naturbutter auf die Anwesenheit einer Seife zurückführen will, Veranlassung genommen, auch seine diesbezüglichen Erfahrungen mitzuteilen. Aus seinen Untersuchungen geht hervor, daß das Schäumen der Naturbutter nicht auf eine Seife zurückzuführen ist. Man kann das naturbutterähnliche Schäumen und Bräunen der Margarine durch Zusätze von 2 % Eigelb bzw. 0,2 % Lecithin hervorrufen. Ein Zusatz von 4,5 % Lecithin, wie ihn Pollatscheck für nötig hält, ist viel zu hoch. Für das Bräunen ist außer den genannten Zusätzen die Anwesenheit geringer Mengen Zucker erforderlich, wie sie der Milchmargarine schon mit der Milch zugesetzt werden.

Zur Kennzeichnung der Margarine bevorzugt man neuerdings in Belgien die Kartoffelstärke, doch hat es sich gezeigt, daß im landwirtschaftlichen Betriebe auch ganz zufällig geringe Mengen

1. Chem. Rev. 1904, 27.

2. Ebenda 122.

solcher Stärke in die Butter gelangen und so zu Täuschungen Veranlassung geben können. G. Gilson¹ schlug deshalb vor, eine ausländische Stärkeart in Anwendung zu bringen, etwa Arrow-root oder Tapiocastärke.

Mitteilung über einige bei Margarine beobachtete physikalische Konstanten; von E. Russell und V. H. Kirkham². Für Margarine, welche nur Spuren von Butter oder Baumwollsaamenöl enthielt, fanden Verff. eine Valenta-Zahl über 89°. Durch Butter (Valenta-Zahl 39°) wird dieselbe mehr herabgesetzt als durch Baumwollsaamenöl (69°). Die Brechungsindices der von Verff. untersuchten Margarinesorten bewegten sich zwischen 2,7 und 9,4 am Butterrefraktometer und zwischen — 22 und — 4 am Oleorefraktometer. Die Jodzahl schwankte zwischen 48,5 und 79,8. Der Wassergehalt betrug 9—10 %.

Zur Schätzung des Sesamölgehaltes in der Margarine verfährt man nach Soltsien³ folgendermaßen: Die Margarine wird in einem engen Becherglase bei 50° so lange erwärmt, bis die obere Fettschicht nur noch schwach getrübt ist. Von dieser werden 5 ccm in einen kleinen Meßzylinder mit Glasstöpsel gegossen und hierzu das gleiche Volumen Benzin vom Siedepunkte 70 bis 80° gegeben. Nach dem Absetzen filtriert man durch ein trocknes und bedecktes Filter 1 ccm dieser Benzinfettlösung in einen anderen Meßzylinder und gibt 9 ccm Baumwollsaamenöl hinzu. Nach dem Durchschütteln bringt man dieses Gemisch in ein Reagensglas und erwärmt einmal kurz und scharf mit 3—4 ccm Zinnchlorürlösung. Man schüttelt einmal kräftig durch und wartet, bis sich die Zinnchlorürlösung klar am Boden abgeschieden hat. Das Glas wird nun in heißes Wasser getaucht, so daß sich die Zinnchlorürlösung auf etwa 80° erhitzt. Bei richtigem Sesamölgehalt der Margarine (10 %) machen sich die anwesenden 0,05 ccm desselben durch starke Rosafärbung der Zinnchlorürlösung bemerkbar. Stark ranzige Margarine gibt allerdings diese Färbung nicht, in der Praxis würde ja eine derartige Margarine ohnehin als verdorben im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes zu beanstanden sein. Sämtliche Margarinefarbstoffe werden durch die Zinnchlorürlösung reduziert und entfärbt und stören demnach die Reaktion nicht.

Zum Nachweis geringer Eimengen in Margarine und in Eiernudeln empfiehlt A. Schütze⁴ die Anwendung eines durch mehrwöchentliche Injektionen von Hühnereigelb bei einem Kaninchen erzeugten Präcipitins. Die Margarine wird bei 45° C. in Spitzgläsern gehalten, bis die Kaseine sich am Boden abgesetzt haben, dann wird die klare Fettschicht mit dem Antidotterserum gut durchgeschüttelt und $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde im Brutschrank bei 45° C. gehalten. Von Eiernudeln werden 5 g im sterilen Porzellanmörser mit 25 ccm physiologischer Kochsalzlösung gründlich zerkleinert und im Schüttel-

1. Rép. de Pharm. 1904, No. 6; d. Pharm. Ztg. 1904, 575. 2. Analyst 1904, 706. 3. Südd. Apoth.-Ztg. 1904, 862. 4. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 181.

apparate $\frac{1}{2}$ Stunde durchgearbeitet. Dann wird die Flüssigkeit in spitzen Röhrchen zentrifugiert und von der klaren Lösung 5 ccm zum Versuche verwendet.

Über eine Ammoniakverbindungen enthaltende Margarine berichteten K. Fischer und O. Grünert¹. Wahrscheinlich war das zu 0,017 % in der Margarine enthaltene Ammoniak in Form von Ammoniumkarbonat vorhanden.

Das Fleckigwerden der Margarine tritt in der warmen Jahreszeit ein. Es entstehen kleine graue Stellen auf der Oberfläche, die sich zu graugrünen, schimmelartigen Rasen erweitern, um dann schließlich in rote, gelbe und braune Flecken überzugehen, die die ganze Masse durchsetzen. Nach Paul Pick² entstehen diese Flecken durch Bakterien, die in der Margarine guten Nährboden finden. Zur Verhütung ist vor allem große Reinlichkeit notwendig, die um so leichter erzielt werden kann, wenn möglichst wenig Holzgeräte bei der Arbeit verwendet werden. Von Konservierungsmitteln sind nur 5 % Kochsalz erlaubt, doch werden vielfach auch Fluor- und Salicylsäureverbindungen verwendet.

Über eine ausschließlich aus Kokosfett hergestellte Margarine berichtete G. Fendler³. Die Margarine ist nach Ansicht Verfs durch Verbuttern von Kokosfett mit einer kochsalzhaltigen Eigelblösung hergestellt. Beim Braten schäumte das Fabrikat recht gut, bräunte jedoch nicht, vermutlich infolge Abwesenheit von Zucker. Die chemische Untersuchung ergab folgende Daten: Wasser 12,60 %, wasserfreies Nichtfett 3,12 %, Stickstoffsubstanz 0,28 %, Mineralbestandteile 2,37 %, Kochsalz 2,22 %, Gesamt-Phosphorsäure 0,043 %. Das filtrierte Fett hatte den Schmelzpunkt 25°, den Erstarrungspunkt 16°, die Reichert-Meisslische Zahl 8,4 und die Verseifungszahl 258,8. Sesamöl und Konservierungsmittel waren nicht vorhanden. Das Präparat kommt unter dem Namen »garantiert reine Pflanzenbutter Césarine« in den Handel.

Über die Zusammensetzung einiger als Margarinezusätze empfohlenen Präparate; von G. Fendler⁴.

Käse.

Über das fortschreitende Reifen der Käse; von Lindet und L. Ammann⁵.

Biologische Studien über den Käseierungsprozeß unter spezieller Berücksichtigung der flüchtigen Fettsäuren; von O. Jensen⁶.

Zur Bestimmung des Wasser- und Fettgehaltes im Käse empfiehlt J. B. Nagelvoort⁷ folgendes Verfahren: Ein Uhrglas wird mit einer dünnen Schicht ausgeglühten Sandes und einem kleinen Glasspatel gewogen. Alsdann wird die mittels eines Käsebohrers erhaltene, über ein Drahtnetz zerriebene Käseprobe (bei fettem Käse 1—2 g, bei magerem 5 g) gleichmäßig über den Sand geschichtet, gewogen und zunächst bei 40° eine Stunde lang getrocknet. Alsdann zerdrückt man etwaige Klümpchen und trocknet eine Stunde bei 60° und schließlich 10—15 Minuten bei 100° und

1. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 414. 2. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 181. 3. Apoth.-Ztg. 1904, 422. 4. Apoth.-Ztg. 1904, 885. 5. Compt. rend. 1904, 1640; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 315. 6. Landw. Jahrb. d. Schweiz 1904, Sonderabdruck; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 489. 7. Pharm. Weekbl. 1904, 289.

wägt. Der getrocknete Käse wird mit dem Sande in ein 50 ccm-Kölbchen gebracht, wiederholt mit Petroläther (Sdp. 40°) kräftig durchgeschüttelt, in einen tarierten 100 ccm-Kolben dekantiert, der Petroläther bei 50° abdestilliert, der Rückstand gewogen und auf diese Weise der Fettgehalt ermittelt.

Über die Fettbestimmung im Käse; von M. Siegfeld¹. Verf. prüfte die verschiedenen Verfahren zur Fettbestimmung im Käse nach und fand, daß das von Ratzlaff modifizierte Verfahren von Schmid-Bondzynski bei zuverlässigen Ergebnissen bequem und handlich auszuführen ist. Für die Methode nach Gerber gab Verf. folgende Vorschrift: Ungefähr 5 g Käse werden in einem Kölbchen abgewogen und in 10–12 ccm Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,5 (Gemisch aus den gleichen Volumen Schwefelsäure und Wasser) durch Erhitzen über freier Flamme unter Umschwenken gelöst, was etwa 2 Minuten dauert. Mit Hilfe eines kleinen Trichters wird die Lösung in ein unten verschlossenes Butyrometer gebracht und das Kölbchen mit der gleichen Schwefelsäure mehrere Male ausgespült. Darauf wird 1 ccm Amylalkohol hinzugefügt, das Butyrometer verschlossen, kräftig durchgeschüttelt, im Wasserbade auf 60–70° erwärmt, 5–7 Minuten zentrifugiert und nach abermaligem Erwärmen auf 60–70° die Fettschicht abgelassen. Auch Salzsäure (spez. Gewicht 1,125) läßt sich ohne jede Schwierigkeit verwenden. Später² hat Verf. letzteres Verfahren in der Weise modifiziert, daß die gewöhnlichen Milchbutyrometer für das Verfahren unter Anwendung von ungefähr 2,5 g Käse verwendet werden können. Da die Angaben des Butyrometers sich auf 11 ccm = 11,33 g Milch beziehen, findet man den Prozentgehalt Fett im Käse nach folgender Formel $f = \frac{p \cdot 11,33}{k}$, worin f den Prozentgehalt an Fett in Käse, p die an der Skala abgelesenen Prozente und k die angewendete Substanzmenge bedeutet.

Verbesserte Fettbestimmungsmethode für Käse mit Dr. N. Gerbers Acid-Butyrometrie; von P. Wieske³. Das von Verf. vorgeschlagene Verfahren lehnt sich eng an die Siegfeldschen Vorschläge an.

Fettbestimmung im Käse; von B. Sjollema⁴. Verf. empfiehlt entweder den Käse aufs feinste zu zerreiben, über Schwefelsäure im Exsikator zu trocknen und alsdann in üblicher Weise mit Äther zu extrahieren oder 3 g Käse mit 5 ccm 96 %igem Alkohol in einem Mörser zu zerreiben und die Masse mit 50 ccm Äther zu übergießen. Unter häufigerem Umschütteln wird einige Zeit stehen gelassen, alsdann durch ein dichtes Filter filtriert, mit Äther ausgewaschen, der Äther verdunstet, und das Fett getrocknet und gewogen. Letztere Methode gibt mit dem nach der Methode von Bondzynski sich ergebenden Resultate gute Übereinstimmung.

Fettbestimmung im Käse; von H. L. Visser⁵. Verf. prüfte

1. Milch-Ztg. 1904, 289.

2. Ebenda 438.

3. Ebenda 353.

4. Chemisch. Weekbl. 1904, 431.

5. Ebenda 424.

die Methoden von N. Gerber, Schmid-Bondzynski und die übliche Ätherextraktionsmethode nach und fand, daß die ersten beiden Verfahren gute Resultate gaben, während die Extraktionsmethode zu niedrige Werte gab.

Über die rasche Bestimmung des Fettes im Käse; von A. Scala¹. Für praktische Zwecke liefert nach Verf. die Gerbersche Methode zur Fettbestimmung genügende Werte. Ein zu langes Erhitzen der im Butyrometer enthaltenen Mischung (Längstdauer 20 Minuten) muß man vermeiden, da sonst der Amylalkohol in Amylen übergeht, welches sich im Fett löst und zu hohe Resultate bewirkt.

Die Trennung der Stickstoffverbindungen in der Milch und im Käse; von L. L. v. Slyke².

Verfahren zur Bestimmung der im Käse und Milch durch Proteolyse entstehenden Stoffe; von L. L. v. Slyke und E. B. Hart³.

Über gefärbten Käse berichtete Wacker⁴. Bei einzelnen Käseproben, meist Limburger Käse, zeigten sich häufiger eigentümliche Färbungen sowohl an der Oberfläche als auch im Innern. Verf. wies nach, daß diese Färbungen durch Bakterien und zwar durch *Sarcina rosea* bewirkt werden. Durch Übertragung von Spuren des erzeugten Farbstoffes auf gesunde reife Käse gelang es, diese völlig zu infizieren.

Über die Blähung im Edamer Käse; von F. W. J. Boekhut und J. J. Ott de Vries⁵. Die Käseblähung wird durch Milchzucker zu Gasen vergärende Bakterien erzeugt, die teils im Kuhkot vorkommen, teils Erreger von Euterentzündungen sind. Die entwickelten Gase bestehen aus Kohlensäure und Wasserstoff. Ein Milchsäuregehalt von 0,2% in den Molken hindert die Entwicklung dieser Bakterien, ein Gehalt von 0,4% tötet sie. Auch wird die Entstehung von Blähungen durch Zusatz von Salpeter vermieden, da die Bakterien den im Salpeter lockerer als in der Laktose gebundenen Sauerstoff verwerten.

Über einige Bestandteile des Emmentaler Käse; von E. Winterstein⁶, II. Mitteilung.

Technisches und Analytisches über die Käseindustrie in Portugal; von A. C. Pereira und H. Mastbaum⁷.

Käse aus pasteurisierter Milch. Fascetti⁸ stellte *Stracchinokäse* aus roher und aus pasteurisierter Milch dar. Käse aus roher Milch wurde zwar früher reif, aber der Ertrag fiel höher aus bei Verwendung von pasteurisierter Milch, die in der Weise gelabt wurde, daß man Extrakt von halb-reifem gleichen Käse zugab.

Eier.

Über in Kalkwasser konservierte Eier; von Jv. Rösényi⁹. Aus den Versuchen des Verf.s geht hervor, daß frische Eier von in Kalkwasser konservierten Eiern leicht durch den Kalkgehalt ihrer Eiweißschale zu unterscheiden sind. Während dieser bei frischen Eiern 1,8% nicht übersteigt,

1. Staz. sperim. agrar. ital. 1904, 1035. 2. d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 167. 3. Americ. Chem. Journ. 1903, 150; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 168. 4. Ber. d. Unters.-Amtes Ulm 1902—1904, 24. 5. Ctrbl. Bakteriologie. 1904, II. Abt., 89. 6. Ztschr. physiol. Chem. 1904, 485. 7. Chem.-Ztg. 1904, 998. 8. Ctrbl. f. Bakteriologie. II, XIII, 109. 9. Chem.-Ztg. 1904, 276.

erhöht er sich wesentlich durch stunden- oder tagelanges Aufbewahren in Kalkwasser, erreicht nach mehreren Monaten sogar 10—15%. Verf. gründet auf diesen Befund eine einfache Unterscheidung und Bewertung von Handelsware.

Konservieren von Eiern. Die Eier werden in einem feuchten, aber kalten Raume derart angebracht, daß ihnen eine fortwährende drehende Bewegung gegeben werden kann. Mittels roten Glases oder dergl., womit der Raum umgeben wird, werden die Eier nur roten Lichtstrahlen ausgesetzt. Die Mikroorganismen, die sich immer sowohl innerhalb wie außerhalb des Eies befinden, und die sonst einen schädlichen Einfluß auf die Eier ausüben, werden dadurch in ihrer Entwicklung gehemmt. Es hat sich gezeigt, daß die Eier, auf diese Weise behandelt, sich mindestens neun Monate lang frisch erhalten können. Dän. Pat. 6859. P. M. Siim-Jensen, Kopenhagen¹.

Über die analytischen Konstanten des Eigelbs für die Weißgerberei; von Léo Vignon und Louis Meunier². Als mittleren Wassergehalt fanden die Verf. für Hühnereigelb 50,95 %, für Enteneigelb 44,87 %; Jean fand früher 52,6 bzw. 49,92 %. Zur Extraktion des Oles aus dem Eigelb schlagen die Verf. Chloroform vor. Es wurden aus Hühnereigelb im Mittel 32,7 %, aus Enteneigelb 38,9 % Öl erhalten. Zum Nachweis der Verfälschung des Eieröles mit anderen Ölen dient die Bestimmung der Jodzahl, des Phosphorsäuregehalts und des Gehalts an Unverseifbarem und der Art des Unverseifbaren. Die Jodzahl des mit Chloroform ausgezogenen Eieröles wurde bei Hühnereiern zu 52, bei Enteneiern zu 37,4 im Mittel gefunden. Der Gehalt an Phosphorsäure, berechnet als H_3PO_4 , beträgt bei Öl aus Hühnereiern 2,33 %, aus Enteneiern 1,91 % im Mittel. Das Unverseifbare beträgt im Hühnereieröl 0,2 %, im Enteneieröl 2,7 %. Das Unverseifbare des Eieröles stellt einen weißen, krystallinischen, in warmem Alkohol löslichen Körper dar, der aus Alkohol in Form von weißen Flittern mit dem Schmelzpunkte 138—140° auskrystallisiert. Als Verseifungszahl fanden die Verf. bei mit bis 50° siedendem Petroläther ausgezogenem Hühnereigelb im Mittel 188 (Jean 183). Zur Bestimmung der Jodzahl verwendet man 0,8 g Substanz. Das Unverseifbare wird in folgender Weise bestimmt: Man verseift 3 g Öl mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge, fügt 1,5 g Natriumkarbonat hinzu und 20 g Sand, verdampft auf dem Wasserbade, trocknet bei 105° und extrahiert die Masse mit leicht siedendem Petroläther im Soxhlet. Der nach dem Verdampfen des Petroläthers verbleibende Rückstand wird gewogen. Zur Bestimmung der Phosphorsäure wägt man 2 g Öl in einem Platintiegel ab und fügt 6 g eines oxydierenden Schmelzmittels hinzu (bestehend aus 2,5 Teilen Natriumkarbonat, 2,5 Teilen trockenem Kaliumkarbonat und 5 Teilen Kaliumnitrat). Man erhitzt langsam über einem Bunsenbrenner, bis alle Kohle verschwunden ist, und bestimmt in der Asche die Phosphorsäure mit Hilfe von Urannitrat.

Chemische Untersuchungen über das Eiweiß und das Eigelb und Ein-

1. Chem.-Ztg. 1904, 308.

2. Chem. Revue 1904, 280.

wirkung von Schwefelwasserstoff auf die nicht gekochten Eier; von E. Potlaci¹.

Die Zusammensetzung des Einteigies mit Rücksicht auf seine Verwendung bei der Herstellung von Eierteigwaren; von H. Lührig².

Über die Veränderungen, die Eikonservern bei der Aufbewahrung erleiden, hat M. Wintgen³ einige Untersuchungen angestellt, da es ja von Bedeutung war, zu erfahren, ob und inwieweit auch die reinen Eikonservern ähnliche Veränderungen erleiden, wie sie Jaecle für lagernde Eierteigwaren festgestellt hat, und ob überhaupt für Teigwaren, die mit Eikonservern hergestellt sind, die gleichen Grundlagen der Beurteilung gelten können, wie für solche, die mit frischen Eiern hergestellt worden sind. Es standen 7 verschiedene Konserven zur Verfügung, die im Verlauf der letzten 4 Jahre untersucht worden waren und nun nach 1—3 $\frac{1}{4}$ -jähriger Lagerung von neuem geprüft worden sind. Sie waren sämtlich ohne Konservierungsmittel hergestellt und einige waren schon nach der grobsinnlichen Prüfung nicht mehr als frisch zu bezeichnen. Aus den Untersuchungen ergab sich, daß ein Verlust an Gesamtposphorsäure nicht stattgefunden hat. Der Gehalt an Lecithinphosphorsäure ist allgemein etwas zurückgegangen, jedoch ist die Abnahme bei den am längsten lagernden und am meisten zersetzten Konserven mit 3,9 bis 4,6 % der ursprünglich vorhandenen Säuren nur geringfügig. Als größter Verlust wurde 8,8 % gefunden. Der Ätherextrakt war ebenfalls zurückgegangen und zwar um 2,3—11,6 %. Das Fett war stark zersetzt, was sich sowohl in der hohen Säurezahl als auch in der Abnahme der Jodzahl zeigte. Letztere war jedoch nur sehr gering. Für die Beurteilung ist daraus zu schließen, daß die Zusammensetzung der Konserven derjenigen frischer Eier entspricht, und daß die Veränderungen beim Lagern selbst innerhalb längerer Zeit nicht so groß sind, daß die Gesichtspunkte für die Beurteilung von aus solchen Konserven hergestellten Teigwaren andere sein müßten als für solche aus frischen Eiern.

In Eigelbkonserven fand M. Mansfeld⁴ Borsäure und auch Hexamethylentetramin als Konservierungsmittel.

Herstellung eines Eiweißpräparates aus Vogeleiern. D. R.-P. 147184; von E. Laves, Hannover⁵. Eigelb wird mit dem mehrfachen Gewicht kaltem Aceton geschüttelt und der feste Rückstand mehrfach mit kaltem Aceton ausgezogen. Beim ersten Ausziehen nimmt das Aceton den größten Teil des Wassers, der Salze, des Farbstoffes und der Zersetzungsprodukte des Lecithins auf, bei den folgenden Extraktionen werden diese Bestandteile, ferner Cholesterin, reichlich Fett und etwas Lecithin ganz entfernt. Der Rückstand bildet ein gelbliches, krümliges Pulver, das aus Eiweiß, leicht resorbierbarem und haltbarem Lecithineiweiß und Eiseneiweiß (Hämatogen), Fett und Lecithin besteht. Das Präparat ist unbegrenzt lange haltbar, leichter verdaulich als Eigelb und ist durch Entfernung der Zersetzungsprodukte von dem unangenehmen Beigeschmack alter Eier befreit. Als

1. Gaz. chim. Ital. 1904, I, 278; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 689. 2. Ztschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 181. 3. Ebenda, 529. 4. Ztschr. d. allgem. Österr. Apoth.-Ver. 1904, 1175. 5. Pharm. Ctrih. 1904, 282.

Nebenprodukte werden Lecithin, lecithinreiches Fett, Öl und Farbstoff erhalten.

Fette und Öle.

Über den Einfluß der Fütterung auf die Beschaffenheit des Körperfettes; von O. Lemmermann und G. Linkh¹.

Über belichtete Fette; von Winkel².

Zum Nachweis verdorbener Speisefette; von F. Wiedmann³.
Verf. konnte nachweisen, daß ranzige Fette beim Schütteln mit Salzsäure (1,19 sp. Gew.) und Sesamöl, das die Bishopsche Reaktion nicht gibt, die Bishop-Kreissche Reaktion, d. h. intensive Grün- und Blaufärbungen zeigen. Ferner wurden auch die von Kreis beschriebenen Reaktionen beim Schütteln mit Salzsäure (1,19 sp. Gew.) und Resorcin und Phloroglucin erhalten, und zwar erschien besonders die Reaktion mit Phloroglucin für die Praxis sehr geeignet. Sie wird in der Weise ausgeführt, daß man zu 5 ccm einer 0,1 %igen Lösung von Phloroglucin in Aceton 5 ccm des geschmolzenen Fettes und an Stelle von Salzsäure, die nur zur Wasserentziehung dient, 2—3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gibt. Die Intensität der Färbung ist proportional dem Grade der Zersetzung, und die Reaktion ist so scharf, daß noch 1 % ranziges Fett in frischem Fette an einer Rosafärbung erkannt werden können. Das Eintreten der Reaktion wurde bei frischen Fetten niemals beobachtet. Bei höherer Temperatur, zwischen 200 und 250° C., verlieren die Fette ihre Reaktionsfähigkeit, sie kehrt jedoch bei der Aufbewahrung in kurzer Zeit zurück.

Über Farbenreaktionen fetter Öle, III. Mitteilung von H. Kreis⁴.

Gegen die Verwendung des Wollnyschen Spezialthermometers bei der Kontrolle der Fette mit dem Refraktometer machte K. Farnsteiner⁵ einige gewichtige Bedenken geltend. Verf. schlug vor, das gewöhnliche Spezialthermometer weiterhin zu benutzen, demselben aber eine solche Einrichtung zu geben, daß die Skala die Temperaturgrade von 22—26° und von 28—42° umfaßt, sodaß die Beobachtungen ganz nahe bei den festgesetzten Normaltemperaturen von 25 und 40° C. ausgeführt werden müssen, und auf der rechten Seite eine Korrekturskala angebracht wird. Die Thermometer werden auf Bestellung bei der Firma Karl Zeiß-Jena durch die Firma A. Haak-Jena in tadelloser Form angefertigt.

Eine Vergleichsskala für Refraktometer zum Benutzen für Fette und Öle haben A. E. Leach und H. C. Lythgoe⁶ in Form der bekannten Rechenschieber aufgestellt. Um mit dem Zeißschen

1. Landw. Jahrb. 1903, 635; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 43. 2. Vortrag, geh. auf der Naturforscher-Vers. Breslau 1904; Apoth.-Ztg. 1904, 764. 3. Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 136. 4. Chem.-Ztg. 1904, 966. 5. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 407, Abbild. 6. Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, 26, 1193; d. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 369.

Refraktometer brauchbare Ablesungen bei verschiedenen Temperaturen zu erhalten, muß man bekanntlich die abgelesenen Werte in die Werte von n_D überführen, die Korrektion anbringen, die Werte von n_D auf die gewünschte Temperatur und dann in die Ablesungen an der Skala überführen. Denn die Skala an dem Refraktometer ist eine willkürliche und stimmt nicht überein mit den Werten von n_D . Diese Rechnungen werden überflüssig, wenn man den Schiebermaßstab der Verf. anwendet. Die Werte von n_D sind konstant, und die Werte der Butyroskala liegen dem Index der Refraktionskala gegenüber. Die verschiebbare Temperaturskala ist so konstruiert, daß jeder Zehntelgrad = 0,000365 der Skala der Refraktionsindices ist. Beim Gebrauche wird der Schieber so lange verschoben, bis die anfängliche Temperatur und der Index zusammenfallen, dann befindet sich der gewünschten Temperatur gegenüber die entsprechende Refraktion. Fällt diese Temperatur außerhalb der Refraktionskala, so ist es nötig, den Schieber umzudrehen. Zeigt z. B. bei 35,5° C. ein Öl 40,1 am Butyrorefraktometer, so wird die Refraktion bei 20° gesucht. Um sie zu finden, muß man den Schieber so stellen, daß dessen 35,5° zusammenfallen mit 40,1 an der Butyroskala. Dann findet man, daß das rechte Refraktometerskalaende (45,2) genau mit 25° des Schiebers zusammenfällt. Wird der Schieber so bewegt, daß dessen 25° mit 45,2 der zweiten Skala zusammenfallen, dann entsprechen 20° des Schiebers 47,7 des Refraktometers.

Ein Thermoleometer zur Feststellung von Ölfäschungen empfiehlt M. Tortelli¹. Dasselbe besteht aus einem Becherglase mit doppelten Wandungen, deren Zwischenraum evakuiert ist, so daß Wärmeverluste vermieden werden, und einem mit Schraubenfügeln versehenen sehr empfindlichen Thermometer. Zur Untersuchung läßt man 20 ccm von dem zu untersuchenden Öle in das Becherglas fließen, worauf das Thermometer eingetaucht und das Öl etwa eine Minute lang tüchtig umgerührt wird und die Temperatur abgelesen wird. Alsdann läßt man mit einer besonderen Pipette 5 ccm Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,8413) zuträufeln und rührt um. Alsdann wird die höchste hierbei eintretende Temperatur abgelesen und die Differenz zwischen dieser und der anfangs abgelesenen Temperatur ergibt den thermo-sulphurischen Index des betreffenden Öles. Die Anfangstemperatur muß für das Öl und die Schwefelsäure die gleiche sein. Verf. fand folgende Werte: Olivenöl 44,0, Arachisöl 50,6, Baumwollensamenöl 78,0, Colzaöl 61,2, Hanföl 89,0, Haselnußöl 48,0, Leinöl 124,4, Mandelöl 50,7, Mohnöl 88,4, Pflsichkernöl 60,5, Ricinusöl 67,8, Rübol 60,8, Sesamöl 71,3.

Die Verseifungszahl von Köttstorfer bestimmte Kaminsky² nach den Methoden von Köttstorfer und Henriques. Die Übereinstimmung der Resultate beider Methoden ist eine sehr gute, letztere

1. Boll. Chim. Farmac. No. 6. 2. Farmazeft 1904, 219 u. 254.

Methode zieht Verf. jedoch vor, trotzdem das Ergebnis erst nach 12 Stunden erhalten wird.

Über die bei der Jodzahl in Betracht kommenden Reaktionen; von H. Leent¹. Verf. kam auf Grund eingehender Untersuchungen zu folgenden Resultaten: Die wirksamen Bestandteile der Lösungen von v. Hübl, Ephraim und Wijs sind Jodmonochlorid und unterjodige Säure; beide werden addiert, was vom jodometrischen Gesichtspunkte aus dasselbe ist und zwar im Sinne folgender Gleichungen: $\text{JCl} + \text{KJ} = \text{KCl} + \text{J}_2$, $\text{HJO} + \text{HCl} + \text{KJ} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$. Diese Additionsprodukte unterliegen keiner Veränderung durch Abspaltung oder Einwirkung von Salzsäure. Die Salzsäure, die bei der Jodzahlbestimmung frei wird, findet ihren Ursprung in der hydrolytischen Spaltung des Jodmonochlorids und in der Addition von unterjodiger Säure. Substitution von Wasserstoff durch Halogen findet nicht statt. Die Jodzahl ist ein Maß für die ungesättigten Verbindungen in den Fetten. Für Jodzahlbestimmungen verdient die Lösung von Wijs, Jodmonochlorid in 99%iger Essigsäure, den Vorzug.

Über die Bestimmung der Jodzahl von Fetten und fetten Ölen; von Adalb. Panchaud². Zur Feststellung der Jodzahl schlägt Verf. vor, sich der Jodmonobromidlösung zu bedienen, die folgendermaßen hergestellt wird. 6,35 g fein zerriebenes Jod werden in ein 50 ccm fassendes Erlenmeyerkölbchen gegeben und 4 g Brom dazugewogen. Man erwärmt sehr vorsichtig unter beständigem Umschwenken, sodaß die Bromdämpfe den Hals des Erlenmeyerkolbens nicht erreichen, bis die Masse flüssig geworden ist. Dann wird unter beständigem Umschwenken rasch gekühlt und nach völligem Erkalten das Jodmonobromid mit Essigsäure herausgelöst und auf 500 ccm aufgefüllt. Der Titer dieser Lösung wird stets zugleich mit der Jodzahlbestimmung eines Öles auf folgende Weise bestimmt: 15 ccm Chloroform werden in eine mit Glasstopfen versehene, 200 g fassende Flasche gegeben, 25 ccm der Bromjodlösung langsam (6–8 Tropfen in der Sekunde) dazu fließen und unter öfterem Umschwenken 15 Minuten stehen gelassen. Man fügt alsdann 15 ccm einer 10%igen Kaliumjodidlösung hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ N-Natriumthiosulfat. Die Berechnung der Jodzahl geschieht nach folgendem Schema: 25 ccm Bromjodlösung verbrauchen T ccm $\frac{1}{10}$ Natriumthiosulfatlösung. 25 ccm Bromjodlösung + p Gramm Fett verbrauchen t ccm $\frac{1}{10}$ Natriumthiosulfatlösung. p Gramm Fett verbrauchen also (T–t) ccm $\frac{1}{10}$ Natriumthiosulfatlösung, von der 1 ccm = 0,0127 Jod ist.

$$\text{Jodzahl} = \frac{100 \cdot (T - t) \cdot 0,0127}{p}$$

Zur Bestimmung der Jodzahl, die, wie oben angegeben, ausgeführt wird, sind folgende Mengen Fett oder Öle zu nehmen:

1. Ztschr. f. anal. Chem. 1904, 661. 2. Schweiz. Wochschr. f. Chem. u. Pharm. 1904, 118.

Adeps suillus 0,25—0,35 g, Oleum Amygdalarum 0,13—0,15 g, Oleum Cacao 0,5—0,6 g, Oleum Jecoris Aselli 0,09—0,11 g, Oleum Olivarum 0,2—0,25 g, Oleum Papaveris 0,1—0,12 g, Oleum Sesami 0,15—0,18 g, Oleum Lini 0,09—0,11 g.

Ein Vergleich der Halogen-Absorption von Ölen nach den Methoden von Hübl, Wijs, Hanus und Mc. Ilhney; von L. M. Tolmann¹. Verf. hat mit diesen 4 Methoden zur Bestimmung des Jodabsorptionsvermögens von Ölen unter verschiedenen Bedingungen vergleichende Versuche angestellt und gelangte zu folgenden Schlüssen: Mit den Lösungen von Wijs und Hanus werden weit bessere Resultate erhalten als mit der Hüblschen. Die Hanussche Lösung liefert Resultate, die mit den vorhandenen Angaben am genauesten übereinstimmen, sie ist am leichtesten herzustellen, muß aber im Überschuß von 60—70% zugesetzt werden, damit schnelle Einwirkung erfolgt. Die Wijssche Lösung wirkt schneller ein, und ein Überschuß derselben von 35% genügt, wodurch an Reagentien und Zeit für die Titration gespart wird, sie gibt aber höhere Resultate. Eine Einwirkungsdauer von 30 Minuten genügt bei der Hanusschen und bei der Wijsschen Lösung. Essigsäure ist ein besseres Lösungsmittel für den Zweck als Tetrachlorkohlenstoff. Die Bromlösung, ebenso wie Jodchlorid oder Jodbromid in Tetrachlorkohlenstoff geben für gewöhnlich keine befriedigenden Resultate. Für die Bestimmung der Substitutionszahl eignet sich die Lösung von Jodchlorid in Tetrachlorkohlenstoff am besten. Die Gefahr eines Verlustes ist bei Jodchlorid und Jodbromid geringer als bei Brom, da beide weniger flüchtig sind als dieses.

Die Jodzahl einiger Fette und Wachsarten bestimmt nach dem Verfahren von Wijs; von H. L. Visser². Verf. hat die Jodzahl von mehreren reinen Fetten und Wachsarten nach dem Verfahren von Wijs mit folgenden Ergebnissen bestimmt: Schweinefett 51,5, Kakaobutter 34,5, Muskatbutter 60,7—64,6, Wollfett 35,3, gelbes Wachs 13,8, Japanwachs 10,6, Walrat 5,9, Lebertran 155,3, Kokosnussfett 8,3, Mandelöl 105,8, Olivenöl 85,0, Sesamöl 110,9, Lorbeeröl 90,2, Leinöl 181,8, Rizinusöl 88,2.

Studie über das Unverseifbare in Fetten und Ölen; von J. Huwart³. Zur Bestimmung des Unverseifbaren in Fetten und Ölen empfiehlt Verf. folgendes Verfahren: 5 g Öl werden mit 10 ccm einer 20%igen alkoholischen Kalilauge mindestens eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht, die überschüssige Kalilauge nicht ganz vollständig mit $\frac{1}{2}$ N-Salzsäure neutralisiert und die warme, noch flüssige Seife mit Hilfe von 35 ccm warmem Wasser in eine Dekantierschale gespült. Nach Zusatz von 15 ccm Glycerin (spez. Gewicht 1,26) mischt man gut durch, läßt abkühlen, schüttelt sofort mit 50 ccm Äther im Scheidetrichter 1—3 Minuten

1. Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, 826; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905. I, 70. 2. Ztschr. f. Nahr.- u. Genußm.-Unters. 1904, II, 419.

3. Les corps gras 1904, 194, 210, 228, 242, 258, 274, 290, 306 u. 822.

durch, läßt nach völlig eingetretener Trennung die wässerige Schicht ab und gießt die Ätherlösung in einen 300—400 ccm Kolben. Nachdem man den Scheidetrichter mit 20—30 ccm Äther ausgespült und noch einmal die Ausschüttelung mit Äther vorgenommen hat, destilliert man den Äther ab, fügt zu der nur wenige ccm betragenden Flüssigkeit einen Tropfen Phenolphthalein und einige Tropfen alkoholische 3%ige Kalilauge, um die letzten Spuren Fett zu verseifen, gibt dann einige Gramm fein gestoßenes Glas hinzu, um die Bildung einer kompakten Masse zu verhindern und destilliert den Rest des Äthers ab. Den Ätherrückstand trocknet man 2—2½ Stunde bei 95—100°, behandelt ihn mit 40—50 ccm wasserfreiem Äther oder einem unter 70° siedenden Petroläther, filtriert nach 12 Stunden durch ein trocknes Filter und wäscht mehrmals mit dem Lösungsmittel nach. Letzteres wird abgedunstet und der Rückstand 1½—2½ Stunden bei 100° getrocknet.

Über Talgtiter-Bestimmung nach Dalcian; von L. M. Tolmann¹.

Die Lithiummethode zur Trennung von gesättigten Fettsäuren, welche Partheil und Férié² veröffentlichten, hat K. Farnsteiner³ einer Nachprüfung unterzogen und kam zu wesentlich anderen Resultaten als jene Autoren. Farnsteiner hält die Lithiummethode für die Trennung der gesättigten Fettsäuren für nicht anwendbar.

Für die Bestimmung von Glycerin in Fetten, namentlich in oxydierten Fetten empfiehlt R. Fanto⁴ das von ihm vorgeschlagene Jodidverfahren⁵. Die Vorbereitung der Fette zur Glycerinbestimmung geschieht auf folgende Weise: Man verseift etwa 10 g Fett mit alkoholischer 1½ N-Kalilauge (80 bis 100 ccm) in gewöhnlicher Weise auf dem Wasserbade, versetzt mit ungefähr 100 ccm Wasser, scheidet die Fettsäuren durch konzentrierte Essigsäure ab und kocht den Alkohol zum größten Teile auf dem Drahtnetz weg, wobei die verbleibende wässerige, nur Spuren Alkohol enthaltende Flüssigkeitsschicht nicht unter 50 ccm betragen soll. Durch Einstellen des Kochkolbens in einen Kühltopf wird das Erstarren der Fettsäuren beschleunigt. Sind viel flüssige Fettsäuren vorhanden, so setzt man vorteilhaft noch während des Kochens etwas Hartparaffin hinzu. Die wässerige Flüssigkeit gießt man von den erstarrten Fettsäuren durch ein angefeuchtetes Filter in einen Kolben ab, an welchem man sich zwischen 60 und 70 ccm eine Marke anbringt, erhitzt die Fettsäuren wiederholt mit wenig Wasser zum beginnenden Sieden, läßt wieder erstarren und gießt ab. Ein fünfmaliges derartiges Auswaschen mit je 15—20 ccm Wasser genügt stets, um das gesamte Glycerin zu erhalten. Die gesammelten wässerigen Flüssigkeiten, ungefähr 250 ccm, werden hierauf auf 60—70 ccm eingekocht, wobei die letzten noch vorhandenen Reste Alkohol entfernt werden, nach dem Erkalten in einen Meßkolben gebracht und mit dem zum Ausspülen des Kochkolbens verwendeten Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. 5 ccm dieser Lösung werden dann in dem

1. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 172. 2. Arch. d. Pharm. 1903, 545. 3. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 129. 4. Ztschr. f. angew. Chem. 1904, 420. 5. d. Bericht 1902, 254.

von Verf. beschriebenen Apparate nach dem daselbst angegebenen Verfahren behandelt.

Schlussbehandlung vorgereinigter, von freien Fettsäuren befreiter, stearin- und palmitinhaltiger Fette und Öle für Speisezwecke mittels gespannten Dampfes. Durch dieses Verfahren sollen stark stearin- und palmitinhaltige Fette und Öle, wie Rinder- und Hammeltalg, Margarine u. s. w., welche auf irgend eine Weise von freien Fettsäuren befreit wurden, für Speisezwecke geeignet gemacht werden. Es wird durch das Verfahren einer Zersetzung der Fettstoffe unter der Einwirkung des Dampfes vorgebeugt. Es besteht darin, daß man vor der Anwendung des Dampfes den Fetten und Ölen eine schwache Lösung von Alkalien oder Erdalkalien oder deren Salzen zusetzt, wodurch etwaige durch die Einwirkung des gespannten Dampfes frei werdende geringe Mengen Fettsäure sofort unschädlich gemacht werden. D. R.-P. 151217. C. Fre-senius, Offenbach a. M.¹

Eine Bemerkung über Öle, die beim Braten schäumen, und über ihre Behandlung; von F. Jean². Verf. hat untersucht, unter welchen Bedingungen verschiedene pflanzliche Öle, wie Rüböl, Sesamöl, das lästige Schäumen beim Braten verlieren, und welche innere Veränderungen mit ihnen vor sich gehen. Er hat gefunden: A. Wenn das Öl auf 230° erhitzt wird, verliert es 1. die Fähigkeit zum Schäumen, 2. die flüchtigen Bestandteile, 3. wird die Acidität geringer. B. Wird das Rüböl 1. mit Wasserdampf bei 150° behandelt, so ergibt sich ein saures Kondenswasser bei heftigem Schäumen, 2. zwischen 190 und 225° wird das Schäumen geringer, und zugleich reißt der Wasserdampf klare feste Stoffpartikel mit, 3. nach der Einwirkung des auf 225° erhitzten Wasserdampfes wuchs die Acidität. In dem Kondensat wurden Allylsulfid, Fettsäure und aldehydartige Verbindungen gefunden. C. Das Öl wurde mit Früchten — um die Bedingungen des gewöhnlichen Gebrauches zu schaffen — auf 170° erhitzt und Luft durchgeleitet. Das Öl schäumt unter diesen Bedingungen nicht mehr.

Über natürlich vorkommende und synthetisch dargestellte gemischte Fettsäureglyceride; von H. Kreis und A. Hafner³.

Neuere Erfahrungen aus der Praxis der Ölsamen- und Ölkuchenuntersuchung. Bei der Bestimmung des Fettes in Ölsamen und bei vergleichenden Untersuchungen mit und ohne Vertrocknung des Untersuchungsmaterials haben S. Schindler und K. Waschata⁴ gefunden, daß auch sorgfältig gereinigter Äther zur Extraktion von Ölen, besonders von trocknenden Ölen, wenig geeignet ist; er liefert mehr oder weniger mißfarbige und unreine Extrakte. Mit Vorteil wendet man für solche Untersuchungen einen Petroläther an, der bei 30–40° siedet, hierbei fällt auch das lästige Vortrocknen der Proben fort. Es empfiehlt sich, nach beendeter Extraktion den Petroläther möglichst schnell auf dem Wasserbade zu verjagen und den Rückstand im Wasserstoffstrom zwei Stunden lang bei 98° zu trocknen.

Untersuchung eines Bärenfettes; von P. N. Raikow⁵. Das frische Bärenfett sieht dem frischen Schweinefett (Speck) sehr ähnlich; es hat grobkörnige Struktur, ist rein weiß, klar und fast halb durchsichtig. Das Bauchfett ist klarer und weicher als das Nierenfett und hat einen angenehmen schwachen Geruch nach frischem Speck. Das umgeschmolzene Fett wurde bei etwa 1 Jahr langem Stehen in hermetisch verschlossener Flasche etwas gelblich und roch nach schwach ranzigem Schweinefett. Das ausgeschmol-

1. Apoth.-Ztg. 904, 452. 2. Rév. gén. Chim. pure et appliq. 1904, 826. 3. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 641. 4. Ztschr. f. landw. Vers.-Wes. Österr. 1904, 648. 5. Chem.-Ztg. 1904, 272.

zene Fett veränderte sich im Laufe eines Jahres nicht. Zur Untersuchung wurde das Fett im Ölbad bei 150° ausgeschmolzen und darauf warm filtriert. Das so erhaltene Fett ist schwach gelblich und bei gewöhnlicher Temperatur fast flüssig, in der Flüssigkeit schwimmen weiße körnige Teile. Bei 0° ist das Fett salbenartig. In Alkohol ist es nur wenig löslich. Die Untersuchung ergab folgende Zahlen:

	Bauchfett	Nierenfett
Spezifisches Gewicht bei 15°	0,9209	0,9211
Schmelzpunkt der unlöslichen Säuren	32—32,25°	30,5—31°
Säurezahl	2,2	2,2
Esterszahl	192,6	198,2
Jodzahl	98,5	106,9
Reichert-Meißsche Zahl	1,66	1,15
Refraktometerzahl {	bei 25°	61,2
	bei 40°	53,0

Vergleicht man diese Zahlen mit den Fettkonstanten der dem Bären nahestehenden Tiere, Hund, Fuchs und Katze, so ergibt sich, daß sich das Bärenfett von den anderen Fetten unterscheidet durch ein etwas kleineres spezifisches Gewicht, durch einen sehr niedrigen Schmelzpunkt und durch eine ziemlich hohe Jodzahl. Alle diese Abweichungen, durch welche das Bärenfett sich dem Haselnußöle nähert, lassen die Beeinflussung des Fettes durch die Nahrung, die Haselnüsse, welche im Witoschagebirge massenhaft mit Vorliebe von den Bären gefressen werden, erkennen.

Für die Halphensche Reaktion auf Baumwollensamenöl schlug Tolmann¹ vor, die Erhitzung im Salzbad bei 112—113° auszuführen und dieselbe 1—2 Stunden fortzusetzen, da vorher erwärmtes Baumwollensamenöl die Reaktion erst nach langem Erhitzen gibt.

Benöl (Behenöl). Das Ben- oder Behenöl wird aus den Samen von *Moringa pterygosperma* oder *M. aptera* gewonnen. Samen aus Nord-Nigeria lieferten bei der Extraktion mit Äther 38% gelbliches, fast geruchloses, angenehm schmeckendes fettes Öl, das durch Filtrieren bei einer Temperatur von 17—18° C. in einen festen und einen flüssigen Bestandteil getrennt werden konnte. — Eine Ölprobe aus Jamaika ergab etwa 60% gelbliches, flüssiges und 40% fast weißes, festes Fett. Die Analyse der beiden Ölproben hatte folgende Ergebnisse:

	Nigeria-Öl		Jamaika-Öl	
	flüssig	fest	flüssig	fest
Spez. Gewicht bei 15°	0,914	—	0,9124	(0,865 bei 100°)
Säurezahl	15,8	—	8,7	7,2
Freie Fettsäure (als Ölsäure berechnet)	7,7	—	4,4	3,6
Verseifungszahl	189,2	194,4	196,3	193,6
Jodzahl	70,7	68,3	70,1	65,2

Der flüssige Anteil des Benöles eignet sich sehr gut als Speiseöl, der feste kann als Schmiermittel Verwendung finden².

Chinesischer Talg; von Mecke³ Aus China wird ein Talg in Kisten eingeführt, der dem australischen äußerlich ähnlich, d. h. von weicher Konsistenz und bräunlicher Farbe ist. Die analytischen Daten des Talgs sind: Jodzahl 44—46, Brechungsvermögen bei 60° C. 1,4503, Becchis Reaktion 0, Halphensche Reaktion 0, Welmanssche Reaktion schwach grünlich, nach dem Waschen des Fettes gelb, Furfuroreaktion intensiv rot. Das Eigentümliche des Talgs ist — abgesehen von der bei südländischen Handelsorten immer etwas hochliegenden Jodzahl — das Verhalten bei der

1. d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I. 172. 2. Journ. of Soc. of Chem. Industry 1904, 793. 3. Ztschr. f. öff. Chem. 1904, 9.

Furfurolreaktion, die auch bei den abgeschiedenen und gewaschenen Fettsäuren stark eintritt. Der Talg kann wie Sesamöl von dem die Reaktion gebenden Stoff durch wiederholtes Schütteln mit Eisessig befreit werden. Dampft man den Eisessigauszug ein, verseift und zieht die Seife nach dem Trocknen mit Benzin aus, so erhält man nach der Verdunstung geringe Mengen des die Furfurolsalzsäure färbenden Stoffes; scheidet man von der zurückgebliebenen Seife die Fettsäuren ab, so geben diese keine Reaktion. Umgekehrt verhält sich Sesamöl, indem die in gleicher Weise erhaltene Seife die Salzsäure stark färbt, nicht aber der Benzinauszug.

Über *chinesisches Talgbaumöl* berichtete L. Middelton Nash¹. Dieses Öl wird aus der Frucht eines zu den Euphorbiaceen gehörigen Baumes, *Sapium sebiferum* (Synonym: *Stillingia sebifera*), dem Talgbaum gewonnen. Die Ausbeute an diesem Öl beträgt ungefähr 59,5%. Verwendung findet es zur Beleuchtung und als Firnis. Das Talgsamenöl besitzt nach dem Verf. braune Farbe und einen ähnlichen Geruch wie Holzöl. Seine Viskosität beträgt bei 15° etwa dreifünftel der des Rüboles, das spezifische Gewicht ist bei 15,5° gleich 0,9895. Gefunden wurde an freier Fettsäure 3,1 % (als Ölsäure), Unverseifbares 0,44 %, Verseifungszahl 277, Jodzahl 160,7, Jodabsorption der Fettsäuren 165, Hehnersche Zahl 94,4, unlösliche Fettsäuren 93,96 %, Verbindungsgewicht der Fettsäuren 272, Drehungsvermögen (im 100 mm-Rohr) $\alpha_D = 4^\circ$, Zeißsche Butyrometerszahl bei 20°C. 89,1, Brechungsindex n_D bei 20° = 1,4885.

Über das Raffinieren von Cottonöl; von H. Krümmel².

Über das Fett aus den Früchten der *Dipterocarpusarten* berichtete J. Klimont³. Das als »Borneotalg« bezeichnete Fett aus den *Dipterocarpus*früchten war von harter Konsistenz und gelbgrüner Farbe. Es zeigte folgende Konstanten: Säurezahl 15,8, Verseifungszahl 194,6, Jodzahl 30,1, Schmp. 34,5–34,7°. Durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton wurde das Fett zerlegt in Tristearin (ursprünglich auch wohl mit etwas Tripalmitin gemengt) und zwei gemischte Glyceride. *Distearinsäureölsäureglycerid* $C_3H_5 < \begin{smallmatrix} C_{18}H_{35}O_2 \\ (C_{18}H_{35}O_2)_2 \end{smallmatrix}$ kristallisiert in nadligen Drusen, die bei 44° schmelzen; Schmp. der geschmolzenen Substanz 37°. *Dipalmitinsäureölsäureglycerid* $C_3H_5 < \begin{smallmatrix} C_{18}H_{35}O_2 \\ (C_{16}H_{31}O_2)_2 \end{smallmatrix}$; die frische kristallinische Verbindung schmilzt bei 33–34°, der Schmelzpunkt der geschmolzenen Kristalle liegt bei 28–29°. Alle bisher aufgefundenen gemischten Glyceride erwiesen sich dimorph; die geschmolzene und wieder erstarrte Substanz zeigt einen niedrigeren Schmelzpunkt als die ursprünglichen Kristalle. Außer obigen Glyceriden sind jedoch noch andere im Borneotalg vertreten, deren Isolierung dem Verf. jedoch bis jetzt nicht gelungen ist.

Untersuchung über die Natur des Fettes der Erdbeere; von J. Aparin⁴. Verf. gewann durch Trocknen von Erdbeeren und Ausziehen derselben mit Petroläther 11,64% (auf Trockensubstanz berechnet) einen bei gewöhnlicher Temperatur etwas trüben, beim Erwärmen völlig klar werdenden, dunkelbraunen Öles. Die Konstanten desselben waren Spez. Gewicht bei 15° = 0,9345, Refraktion bei 25° 1,4790, Verseifungszahl 193,75, Säuregrad nach Burstyn 6,41°.

1. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 136.
Chem. 1904, 25, 929.

2. Ebenda 123.

3. Monatsh. f. chem. 1904, 25, 929.
4. Jour. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1904, 581.

Reichert-Meißsche Zahl 2,1, Jodzahl 180,3, Gehalt an unlöslichen Fettsäuren 88,2%, Jodzahl der letzteren 192,3, Acetylzahl 32,15, 45,6. Das Erdbeeröl ist ein schnell trocknendes Öl, ähnlich dem Leinöl. Die Hauptmasse der Fettsäuren besteht aus 81% Linolsäure, etwa 10,5% Linolensäure und wenig Ölsäure.

Über den Nachweis von Erdnußöl; von P. Bohrisch¹. 20 g Öl werden mit 250 ccm alkoholischer $\frac{1}{2}$ N-Kalilauge $\frac{3}{4}$ Stunden lang verseift, alsdann mit Salzsäure unter Benutzung von Phenolphthalein genau neutralisiert, und die gesamte Flüssigkeit durch einen Heißwassertrichter vom abgeschiedenen Chlorkalium abfiltriert. Das Filtrat läßt man bei 10° stehen und beobachtet, wie sich bei Gegenwart von Erdnußöl ziemlich viel sternförmige Kristalle abscheiden, während bei reinem Olivenöl nur ganz vereinzelte Chlorkaliumkristalle auftreten. Die auf einem Filter gesammelten Kristalle werden mit 100 ccm absolutem Alkohol erwärmt und die Lösung im Heißwassertrichter von ungelöstem Chlorkalium abfiltriert. Das Filtrat läßt man bei 15° stehen, filtriert und spritzt die abgeschiedenen Kristalle mit etwas Wasser vom Filter in ein Schälchen, worin man sie nach Zusatz von 20 Tropfen Salzsäure erwärmt. Die abgeschiedene Arachinsäure schüttelt man im Scheidetrichter mit Äther aus; die ätherische Lösung wird durch ein trockenes Filter filtriert und der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand aus 100 ccm 90%igem heißem Alkohol umkristallisiert.

Chemisch-sanitäre Untersuchung des Fastenöles in Riga; von T. Ludwig². Als Fastenöl kommt in Riga meist Hanf- und Sonnenblumensamenöl in den Handel, selten Senf- und Provenceröl. Verf. hat 31 Ölproben untersucht, die er zur Zeit der Osterfasten in verschiedenen großen und kleinen Handlungen gekauft hatte. Das Ergebnis war folgendes:

(Siehe Tabelle folgende Seite).

Alle Proben erwiesen sich als frisch und unverfälscht. Einige Hanföl- und Sonnenblumensamenölproben enthielten mechanische Verunreinigungen von Holzsplittern, Samenschalen usw. Die verhältnismäßig hohe Jodzahl des Hanf-, Sonnenblumensamen- und Senföls erklärt Verf. dadurch, daß in Rußland das Öl durch Pressen, nicht durch Extraktion gewonnen wird, worauf beim Senföl auch der Geruch hinweist.

Über das Gynocardiaöl; von J. Schindelman³. Das durch kaltes Auspressen der Samen gewonnene Öl war gelblich, fest, mit kristallinen Fettkörpern durchsetzt. Es schmolz bei 26° und blieb im geschmolzenen Zustande bei 20° noch etwa eine Viertelstunde flüssig. In viel absolutem Alkohol, in absolutem Äther, Essigäther, Chloroform, Tetrachlormethan, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Ligroin löste sich das Öl trübe. Nach einiger Zeit schieden sich aus der Petroläther- und Ligroinlösung kleine Flocken

1. Ber. d. städt. Unters.-Amtes Dresden 1903, 10. 2. Pharm. Journ. 1904, 209; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 562. 3. Ber. d. d. pharm. Ges. 1904, 164.

Öl	Zahl der Proben	Farbe	Geruch	Spez. Gewicht	Köttstorfer- sche Zahl
Hanföl	11	dunkelgrün	gewöhnlich	0,921—0,928	192,5—194,7
Sonnenblumen- samenöl	10	goldgelb	angenehm	0,920—0,924	188,7—193,9
Senföl	7	dunkelgelb	senfähnlich	0,916—0,918	178,3—182,8
Provencröl	3	hellgelb	angenehm	0,914—0,916	189,3—191,6

Öl	Jodzahl	Hehner- sche Zahl	Fettsäuren	
			Schmelzpunkt	Erstarrungs- punkt
Hanföl	149,4—160,2	95,1—95,3	19°	14°—16°
Sonnenblumen- samenöl	128—132,8	94,7—95,7	22°—23°	16,5°—18°
Senföl	111,4—114,5	95,6—96,2	16,5°—17°	15°
Provencröl	83,7—86,6	95,2—95,4	23°—25°	21,5°—25°

aus. Die Säurezahl betrug 25,04, die Verseifungszahl 232,42, die Jodzahl 92,45. Eine 35,71%ige Lösung des Öles in Petroläther hatte den Drehungswinkel $\alpha_{D,20}^0 + 10^\circ 28'$. Die Acetylzahl der Fettsäuren war 207,8, die Jodzahl 110,8. Verf. untersuchte weiter die Gynocardiasäure. Sie gehört der Fettsäurereihe $C_nH_{2n-2}O_2$ an und besitzt wahrscheinlich die Formel $C_{31}H_{60}O_2$; für dieses Molekül sprechen der ermittelte Titer und das Silbersalz. Für eine ungesättigte Säure spricht das Verhalten derselben zu Brom in Tetrachlormethanolösung und des Natronsalzes zu Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Nach einigen Beobachtungen glaubt Verf. annehmen zu dürfen, daß die Gynocardiasäure eine secundäre Säure sein wird, die wahrscheinlich die Gruppe $\begin{smallmatrix} R_1 \\ R_2 \end{smallmatrix} > CHCOOH$ ent-

hält. Mit Vorbehalt möchte Verf. annehmen, daß die Rohsäure neben der Palmitinsäure, den von Mess und Roux gefolgerten Hypogea- und Coccinsäuren (?) noch eine Oxyssäure enthält. Verf. behält sich weitere Untersuchungen vor.

Über ein neues Surrogat von Kakaobutter berichtete M. Malacarne¹. Dieses der echten Kakaobutter sehr ähnliche Kakaolin ist nach Verf. sehr leicht durch seine Konstanten zu erkennen. Der Schmelzpunkt liegt bei 29—33° meist 29—30°, den seiner Fettsäuren bei 28—30°. Die Zeiß-Wollnysche Refraktometer-

1. Giorn. Farm. Chim. 1903, 51, 347.

zahl beträgt 35° – 40° C., die Säurezahl 0,56–0,67, die Reichert-Meißlsche Zahl 2,8–4,0, die Jodzahl 4,2–5 und die Verseifungszahl 248–257. Kakaolin wird ein von den freien Fettsäuren und einem Teil des Glycerin befreites Kokosfett sein.

Ein Beitrag zur Untersuchung des Leinöles. Von G. Fendler¹ Verf. kam auf Grund seiner Untersuchungen zu folgenden Resultaten: 1. Durch Autoxydation oder durch Blasen oder durch Kochen des Leinöles zu Firnis wird sein Gehalt an Unverseifbarem nicht erhöht. 2. Der Gehalt des Leinöles an Unverseifbarem beträgt normalerweise nicht mehr als 2%. 3. Für die exakte Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile ist eine zweimalige Verseifung unbedingt erforderlich. Eine einmalige Verseifung, wie sie von Allen und Thomson vorgeschrieben wird, liefert beträchtlich zu hohe Werte. Es sind daher auch die von C. Niegemann (s. nachstehendes Referat) gefundenen Werte zu hoch und zwar um etwa 25%. 4. Gepreßtes Leinöl enthält nicht mehr unverseifbare Bestandteile als extrahiertes Leinöl. 5. Für den Nachweis kleiner Mengen Mineralöl im Leinöl ist die Jodzahl der unverseifbaren Bestandteile, sowie die Konsistenz und die Löslichkeit derselben in warmem 90%igen Alkohol ausschlaggebend. Die Jodzahl des Unverseifbaren liegt etwa zwischen 80 und 90. Das Unverseifbare ist in warmem 90%igem Alkohol völlig löslich, höchstens bleiben minimale Spuren zurück, bei Zusatz von Mineralöl bleiben Öltropfen ungelöst.

Zur Bestimmung der unverseifbaren Stoffe in Leinöl empfahl C. Niegemann² die Methode von Allen und Thomson in folgender Weise: 5 g Leinöl werden auf schwach siedendem Wasserbade in einer Porzellanschale mit 25 ccm alkoholischer Natronlauge (80 g Natriumhydroxyd im Liter) erhitzt, bis kein Alkoholgeruch mehr zu bemerken ist. Dann wird die Seife in wenig siedendem Wasser gelöst, in einen 200 ccm fassenden Scheidetrichter gegossen, mit wenig Wasser nachgespült und nach vollständigem Erkalten mit Äther vorsichtig ausgeschüttelt. Bei vorsichtigem Schütteln trennen sich die Schichten in kurzer Zeit und nach dreimaligem Ausschütteln mit 20–30 ccm Äther sind die unverseifbaren Stoffe vollständig extrahiert. Die vereinigten Auszüge werden dreimal mit 20 ccm Wasser gewaschen und die ätherische Lösung 4 Stunden beseite gestellt, von dem an den Wandungen anhaftenden Wasser abgegossen, der Äther abdestilliert und der Rückstand bei 105 bis 110° getrocknet. Verf. veröffentlichte die Analysen von 18 Ölen verschiedener Herkunft. Als Durchschnittsgehalt an unverseifbaren Stoffen fand Verf. 1,35%, der aber in 7 Fällen überschritten wurde. In einer späteren Arbeit³ wendete sich Verf. gegen die Ausführungen Fendlers (s. oben), daß die Methode von Allen und Thomson zu hohe Resultate gäbe und tadelte an der von Fendler angewendeten Methode die Umständlichkeit, vor

1. Ber. d. d. pharm. Ges. 1904, 149. 2. Chem.-Ztg. 1904, 97. 3. ebenda 724.

allem aber die Nichtbeseitigung des Alkohols vor der Ausätherung, weil dadurch einerseits Fettsäureseife in den Äther übergehe und andererseits Unverseifbares in der Seifenlösung gelöst bleibe. Ferner führte Verf. einige Versuche an, welche ergaben, daß die Menge des Unverseifbaren durch Selbstoxydation in Ölen, die der Luft mehr oder weniger ausgesetzt sind und mit dem schleimigen Bodensatz von altem Öle in Berührung stehen, wesentlich erhöht werden kann. Demgegenüber führten H. Thoms und G. Fendler¹ aus, daß durch einen Zusatz von 2% Mineralöl die Konstanten des Leinöls nur wenig beeinflusst werden. Auch könnten sie die von Niegemann veröffentlichten Zahlen nicht als maßgebend anerkennen, da es nicht möglich sei, durch nur einmalige Verseifung ein Fett bis auf seine letzten Spuren zu verseifen. Sie führten 3 Versuche an, aus denen hervorgeht, daß aus dem nach dem Niegemannschen Verfahren erhaltenen Unverseifbaren durch eine zweite Verseifung noch Seife erhalten werden kann. Die Nichtbeseitigung des Alkohols bei der Bömerschen Methode, welche Thoms und Fendler anwendeten, geschehe mit voller Absicht, weil dadurch Emulsionen vermieden würden. Fettsaures Alkali gehe sowohl bei Gegenwart als auch bei Abwesenheit von Alkohol in den Äther über und werde durch das nachfolgende Ausschütteln mit Wasser entfernt. Die Veränderung der Menge des Unverseifbaren bei der Selbstoxydation des Leinöls betreffend verwiesen sie auf die Untersuchungen Fendlers (s. oben).

Zum qualitativen Nachweis von Harz und Tran in Leinölfirniß.

Lippert² machte darauf aufmerksam, daß die von Ulzer³ als unzuverlässig bezeichnete Storch-Morawskische Reaktion bei der qualitativen Analyse von Firniß nicht zu unterlassen ist; sie ist am besten folgendermaßen auszuführen: 2 bis 3 Tropfen Firniß werden in ein etwa 1 cm weites Reagierrohr derart getropft, daß sie möglichst nicht die Wandungen berühren, um eine Verkohlung durch die darauf folgende Schwefelsäure (sp. Gew. 1,53) zu vermeiden. Hierzu wird etwa 1,5 ccm Eisessig gegeben, tüchtig durchgeschüttelt und gewartet, bis der größte Teil des Firnisses sich an der Oberfläche wieder angesammelt hat. Darauf läßt man etwas Schwefelsäure an den Wandungen herabgleiten, die sich am Boden des Reagierrohres ansammelt. Zwischen Schwefelsäure und Eisessig bildet sich nun ein brauner Ring, der aber nach oben verschiedene Färbungen annimmt, welche durch leichtes Schütteln noch mehr hervortreten; bei Vorhandensein von Harzölen und Tranen entstehen rote bis prachtvoll blaue Färbungen. Zu bemerken ist, daß auch Maisöl, welches im Amerika als Fälschungsmittel verwendet worden sein soll, Rotfärbung verursachen kann.

Unterscheidung von Mandelöl und verwandten Ölen. Zur Erkennung der Verfälschung von Mandelöl mit Aprikosen- und Pfir-

1. Chem.-Ztg. 1904, 841. 2. Chem. Rev. über die Fett- u. Harzindustr. 1904, 4; d. Pharm. Centralh. 1905, 54. 3. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten 1903, 595.

sichkernöl muß nach Lewkowitsch¹ noch immer Zuflucht auf die Farbenreaktion genommen werden. Am zuverlässigsten ist die Prüfung nach Bieber. Diese besteht in Behandlung von 5 Volumen Öl mit 1 Volumen einer Mischung von gleichen Gewichtsteilen Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure und Wasser. Reines Mandelöl verändert sich nicht, Pfirsichkernöl nimmt dagegen eine pfirsichblütenartige Färbung an. Am besten bereitet man sich Biebers Reagens für jeden Versuch frisch. Die Farbenreaktion ist viel stärker mit frischem Öl, als mit solchem, das $\frac{1}{2}$ Jahr oder länger aufbewahrt war. Mischungen von Mandelöl und $\frac{1}{3}$ Aprikosenkernöl werden bestimmt, bei einem Gehalt von nur 25 % an letzterem aber nur leicht gefärbt; es ist daher hier bedenklich, durch die Farbenreaktion auf Verfälschung zu schließen. Pfirsichkernöl gibt dieselbe Reaktion, aber viel schwächer und nur beim Stehen nach einiger Zeit; eine Verfälschung läßt sich hier noch schwieriger erkennen. Mabens Angaben hinsichtlich der Differenzen in der Elaidinprobe sind nach Verf. unbegründet. Obgleich Aprikosen- und Pfirsichkernöl mit konz. Schwefelsäure dunklere Färbungen als Mandelöl geben, ist diese Probe doch ganz nutzlos. Dieselbe Kritik hat sich bei Mabens Zinkchloridprobe bestätigt. Auch die von Chwolle² vorgeschlagene Probe mit Phloroglucin in $\frac{1}{10}$ %ig. Ätherlösung in Gegenwart von Salpetersäure (spez. Gew. 1,45) auf Aprikosen- und Pfirsichkernöl gibt mit diesen beiden Ölen eine deutliche karmoisinrote Färbung im Gegensatz zu einigen Mandelölen. Da aber gewisse, in der Abhandlung aufgeführte echte Mandelöle mehr oder weniger stark dieselbe Reaktion zeigen, ist bei dieser Probe die größte Sorgfalt geboten.

Zur Verfälschung des Mohnöls; von Utz³. Verf. gab ein Schreiben eines Produzenten von Mohnöl bekannt, aus dem hervorgeht, daß Sesamöl dem Mohnöl zugesetzt wird und nicht in letzteres durch die Benutzung der gleichen Pressen für die Herstellung von Mohnöl und Sesamöl gelangt. Der Produzent schreibt: »Das Ihnen bisher unter der Bezeichnung »Oeillette« gelieferte Öl ist reines Mohnöl. Da jedoch die neuen Mohnsaaten größtenteils erst im Juni-Juli hereinkommen und die Saaten aller Ernten manchmal in der Qualität bezw. im Geschmack etwas zu wünschen übrig lassen, kommt es im Frühjahr hin und wieder vor, daß dem Mohnöl eine Kleinigkeit feines Sesamöl zugesetzt wird; wir bemerken dabei ausdrücklich, daß dieses nur geschieht, um den betreffenden Abnehmern in geschmacklicher Hinsicht etwas Besseres zu bieten. Wir geben selbst zu, daß Beimischungen von Sesamöl zu Mohnöl, sobald sie mehr als 1—2 % betragen, im allgemeinen nicht als durch Zufälligkeit in der Fabrikation entstanden betrachtet werden können«.

Über die Untersuchung des Mohnöls; von Utz⁴. Verf. fand bei dem Öle des indischen Mohns die Jodzahl zu 153,48, des levan-

1. The Analyst, Vol. XXIX, 1904, 105/110; d. Pharm. Ztg. 1904, 440.

2. Dies. Bericht 1903, 519.

3. Chem.-Ztg. 1904, 258.

4. Apoth.-Ztg. 1904, 444.

tinischen zu 157,52 und des deutschen zu 156,94. In Rücksicht auf diese Befunde schlägt Verf. vor, im Deutschen Arzneibuch vom Mohnöl eine Jodzahl von nicht weniger als 140 und nicht mehr als 160 zu verlangen, anstatt wie bisher von 130 bzw. 150. Zum *Nachweis des Sesamöles* empfiehlt Verf. die Soltsiensche Probe mit Zinnchlortürlösung. Die Ausführung ist folgende: In ein mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehenes Reagensglas gibt man etwa 5 ccm des zu untersuchenden Öles und ungefähr die halbe Raummenge Zinnchlortürlösung zu, worauf einmal umgeschüttelt wird. Nun wird das Reagensglas solange in lauwarmes Wasser gehalten, bis sich Öl und Reagens getrennt haben. Letzteres erhitzt man alsdann in der Weise, daß man das Reagensrohr in einem kochenden Wasserbade oder Becherglase mit Wasser soweit eintauchen läßt, als die Reagensschicht reicht, und zwar eine viertel Stunde lang. Eine stärkere oder schwächere Rosa- oder Rotfärbung zeigt Sesamöl an. Neueren Angaben Soltsiens nach kann das Öl auch in Benzin u. dergl. gelöst und dann entsprechend weiter behandelt werden, doch ist dies nicht nötig. Außer Sesamöl gibt kein Öl diese Reaktion.

Über die Aufbewahrung der Oliven von der Ernte bis zur Verarbeitung; von Hugo Mastbaum¹.

Chemische Studien über die tunesischen Olivenöle; von E. Millian².

Zusammensetzung und wesentliche Eigenschaften der Olivenöle von Algier. Nach J. Dugast³ enthalten die Olivenöle von Algier Glyceride der Öl-, Linol- und Linolensäure, der Palmitin-, Stearin- und Arachinsäure, ferner freie Säuren, Alkohole und Säureanhydride sowie gelösten Sauerstoff und Stickstoff. Ihre Dichte schwankt zwischen 0,915 und 0,919, welche mit dem Gehalte an ungesättigten Fettsäuren zunimmt, mit dem Gehalte an freien Säuren abnimmt, jedoch nach der Oxydation zunimmt. Der Erstarrungspunkt der Öle liegt zwischen -2° und $+4^{\circ}$. Einige stark veränderte Öle sind bis gegen $+25^{\circ}$ vaselineartig. Die Fettsäuren schmelzen bei $23-38^{\circ}$, erstarren bei $21-27^{\circ}$ und sind zu 70,7 bis 92,72 % flüssig. Es gibt auch Öle mit viel niedrigerem Erstarrungspunkt der Säuren, welcher im allgemeinen mit Zunahme der Jodzahl fällt. Die Löslichkeit in Alkohol (3,17—12,27 % Öl in kalt gesättigter Lösung) tritt bei 20 Tropfen Öl mit 50 Tropfen Alkohol meist zwischen 52 und 73° ein. Die Acidität, welche bis 33 % steigt, ist von 5 % freier Säure (als Ölsäure berechnet) an auf Veränderungen zurückzuführen. Mehr als 1 % flüchtige Säuren deuten auf vorgeschrittene Zersetzung hin. Die Hehnersche Zahl liegt nahe bei 95,5, die Jodzahl sorgfältig bereiteter, frischer Öle bei 81,5 und die frischer Handelsöle bei 88—90. Durch Erhitzen bis 60° oder durch Bleichen mit Wasserstoffperoxyd wird die Jodzahl erniedrigt, ebenso sinkt dieselbe bei oxydierten und dem Lichte

1. Chem. Rev. Fett- u. Harz-Industr. 1904, 39 u. 64; Ztschr. f. Unterra. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 433.

2. Seifensieder-Ztg. 1904, 77, 98,

118, 135, 159 u. 188; Ztschr. f. Unterra. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 586.

3. Ztschr. f. angew. Chem. 1904, 821.

ausgesetzten Ölen gelegentlich bis 73. Die Schwefelsäurezahlen (Temperaturerhöhung durch Vermischen von 50 g Öl mit 10 ccm 66 grädiger Schwefelsäure) liegen zwischen 20,6 und 39°, sind aber nicht charakteristisch. Dasselbe gilt von den meisten Spezialreaktionen zum Nachweis von Verfälschungen, dieselben müssen durch eine sorgfältige Analyse ersetzt werden.

Über die Bestimmung des Ölgehaltes in Olivenpreßrückständen; von R. Marcille¹. 200—250 g Preßrückstände werden zunächst zur Bestimmung des Wassergehaltes bei 100° getrocknet und alsdann fein gepulvert. 25 g des gut gemischten Pulvers werden alsdann 1¼ Stunden im Soxhletischen Extraktionsapparat mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Der Kolbeninhalt wird nach dem Abkühlen in einem 100 ccm-Kolben gespült und mit Schwefelkohlenstoff bis zur Marke aufgefüllt. 20 ccm werden alsdann in einer gewogenen Schale eingedampft und der Rückstand nach dem Trocknen bei 100—110° gewogen.

Über das Olivenkernöl; von N. Passerini². Jungfernnöl wird bei längerer Berührung mit Olivenkernen sauer und zwar entsprechend der Menge derselben. Ein mit Äther extrahiertes Olivenkernöl zeigt zunächst denselben Säuregrad wie das Öl des Fruchtfleisches, nimmt aber bald an Säure stark zu. Beträgt der Prozentgehalt an Kernen unter 12 %, so wird dadurch das Öl des Fruchtfleisches kaum verändert, da die Zunahme an Acidität nur gering ist. Selbst bei der Bereitung des Jungfernnöles wird man daher ohne Bedenken auch die Kerne mitpressen können, da in der Praxis die Berührung nur ganz kurz sein wird, und Jungfernnöl bei diesbezüglichen Versuchen, auch bei 39tägiger Einwirkung der normalen Menge Kerne, keine unangenehmen Eigenschaften annahm.

Über Floricin, ein mit Mineralölen mischbares Produkt aus Rizinusöl berichtete G. Fendler³. Das Produkt zeigt ziemlich dieselbe Viskosität wie Rizinusöl; es mischt sich jedoch bei gewöhnlicher Temperatur in jedem Verhältnis mit Mineralöl und nimmt demgemäß auch beliebige Mengen Ceresin und Vaseline auf, dagegen ist es nahezu unlöslich in Alkohol und Essigsäure. Es vermag ähnlich wie Lanolin beträchtliche Mengen Wasser aufzunehmen und festzuhalten. Die Konstanten des Floricins bestimmte Verf. in Gemeinschaft mit Schlüter. Spez. Gewicht bei 15° 0,9505, Erstarrungspunkt: bei —20° noch keine Trübung, Schmelzpunkt der Fettsäuren +4°, Erstarrungspunkt der Fettsäuren —17°, Säurezahl des Öles 12,1 — 6,1 % freie Ölsäure, Verseifungszahl 191,8, Jodzahl 101, Acetylsäurezahl 177,9, Acetylverseifungszahl 254,3 und Acetylzahl 67,4.

Über Fettuntersuchungen; von A. Olig⁴. Die Ausführungsbestimmungen D des Schlachtvieh- und Fleischbeschaugesetzes be-

1. Seifensieder-Ztg. 1904, 709.

2. Staz. sperim. agrar. Ital. 1904, 600; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 419.

3. Ber. d. D. pharm. Ges. 1904, 135.

1903/4, 15.

4. Bericht des Unters.-Amtes Emmerich

sitzen nach Verf. eine Reihe Mängel. Der Säuregrad liefert z. B. durchaus keinen sicheren Maßstab für verdorbene Beschaffenheit, letztere ist nur durch die äußere Sinnenprüfung zu erkennen. Für den zulässigen Wassergehalt müßte eine Grenze, etwa 0,2 %, festgesetzt werden. Für die Jodzahl wäre eine untere Grenze von etwa 44—46 festzusetzen. Auch der Nachweis von Alkali- und Erdalkalihydroxyden und -karbonaten ist verbesserungsbedürftig. Beim Auskochen gewisser Schmalzproben mit Wasser entstehen oft trübe Lösungen, eine Erscheinung, die sich vielleicht dadurch erklären läßt, daß die Schmalze durch alkalische Reinigungsmittel eine teilweise Verseifung erfahren haben.

Über das Vorkommen von Schweineschmalz mit sehr hoher Jodzahl berichtet Richardson¹. Die Hauptmenge des amerikanischen Schweineschmalzes weist Jodzahlen unter 60 auf, es kommen aber zweifellos reine Schmalze mit Jodzahlen bis 85 vor, und zwar solche von Schweinearten, die im Südwesten der Vereinigten Staaten in fast völliger Freiheit in Wäldern leben und sich in ihren Eigenschaften daher dem Wildschwein nähern. Derartige, öliges Schmalz liefernde Schweinearten werden allerdings nur wenig gezüchtet, und das Vorkommen reinen Schmalzes mit hoher Jodzahl ist daher selten, weil die härteren Schmalzsorten marktfähiger sind.

Über die Reaktion des Fettes von Schweinen, die mit Baumwollensamenmehl gefüttert wurden, gegen Halphens Reagens; von E. Fulmer². Verf. hat Untersuchungen über den Umfang der Färbung angestellt, welche das Fett mit Baumwollensamenmehl gefütterter Schweine mit dem Halphenschen Reagens gibt. Eine Reihe von Schweinen wurde mit verschiedenen Mengen Baumwollensamenmehl und verschieden lange gefüttert. In allen Fällen gab das Fett des ganzen Körpers eine deutliche, manchmal sogar eine starke Färbung mit Halphens Reagens. Wenn die farbgebende Substanz im Fette eines Schweines einmal abgelagert ist, so ist sie dort außerordentlich beständig. Verf. ist der Ansicht, daß das die Färbung bedingende Prinzip aus dem Baumwollensamenmehl ausgeschieden und unverändert in das Körperfett übergeht. Die chemischen und physikalischen Konstanten des Fettes bleiben dieselben. Soll der Grad der Färbung mit Halphens Reagens in Prozenten Baumwollensamenöl ausgedrückt werden, so sind die Art des Vergleichsöles und die Vergleichsbedingungen anzugeben, da die Intensität der verschiedenen Öle verschieden ist und die Farbentiefe beim Abkühlen zunimmt.

Nachweis vom Kokosfett im Schweineschmalz; von Mecke³. Bei einem Bratenschmalz fand Verf. folgende Konstanten: Refraktometerzahl — 2,6, Jodzahl 54,6, Halphensche Reaktion: schwach bräunlich, Welmanns Reaktion: 0, Furfuroreaktion: 0. Da aus diesen Resultaten eine Fälschung sich nicht ergab, das Schmalz

1. Journ. Americ. Chem. Soc. 1904, 372.

2. Ebenda 887.

3. Ztschr. f. öffentl. Chemie 1904, 8.

aber sehr weiche Konsistenz besaß, schüttelte Verf. das geschmolzene Fett mit Alkohol aus, filtrierte nach dem Erkalten, verjagte den Alkohol und fand im Rückstande die Jodzahl zu 39,5, die Verseifungszahl zu 235 und die Refraktometerzahl zu — 6,7, Zahlen, die auf das Vorhandensein von Kokosfett hinwiesen.

Das Verfahren zum Nachweise von Kokosfett im Schweinefett, welches Mecke bei der Untersuchung einer Schweineschmalzprobe von sehr weicher Konsistenz anwendete (s. oben), hat F. Morrschöck¹ nachgeprüft. Beim Ausschütteln von geschmolzenem Fett mit Alkohol bei einer Temperatur von 45° geht beim reinen Schweinefett eine Fraktion in Lösung, die ungefähr die Zusammensetzung des Lardöls besitzt. Sie zeigte eine positive Refraktion + 2,8 bis + 3,4, eine wesentlich höhere Jodzahl, 69,13—70,11, und annähernd die gleiche Verseifungszahl wie das ursprüngliche Schweinefett, 192,2—194,1. Ist dagegen eine geringe Menge Kokosfett vorhanden, so zeigt das vom Alkohol aufgenommene Fett eine negative Refraktion, niedrigere Jodzahl und wesentlich höhere Verseifungszahl. So gab ein Zusatz von 5% Kokosfett die Refraktion — 0,1, die Jodzahl 56,93 und die Verseifungszahl 206,6.

Das Verhalten von Sesamöl gegen Salzsäure und diverse Zuckerarten; von A. Gawalowski². Aus den Untersuchungen Verf.s geht folgendes hervor: Bei der Behandlung des Sesamöles mit Salzsäure und Saccharose färbt sich die obere Ölschicht blaßgelb, die untere saure Flüssigkeit ist anfangs himbeerrot, dann granatrot; bei Dextrose oben blaß gelblich, unten farblos; bei Lävulose oben blaß gelblich, unten intensiv himbeerrot; bei Laktose oben blaß gelblich, unten farblos; bei Galaktose oben farblos, unten zitronengelb; bei Maltose oben blaßgelb, unten farblos. Man kann also für die Baudouinsche Reaktion ebenso gut Saccharose wie Lävulose verwenden, nicht aber Dextrose, Laktose, Galaktose oder Maltose. Die Baudouinsche Sesamölreaktion kann zum Nachweis von Lävulose in Glukose bezw. zum Identitätsnachweis für Honig dienen. Für Verschnittware, d. i. Kunst- und Naturhonigmischungen, ist das Verfahren natürlich nicht verwendbar.

Über das Verhalten des Ammoniumvanadinats gegen Sesamöl und Zucker nebst Schwefelsäure und Salpetersäure; von A. Gawalowski². Verf. hat das Verhalten von Ammoniumvanadinat in schwefelsaurer oder salpetersaurer Lösung gegen Sesamöl und Zucker geprüft. Zu diesem Zweck stellte er sich zunächst nach Tocher eine Lösung von 2 g Ammoniumvanadinat in 53%iger Schwefelsäure dar (100 ccm Schwefelsäure von 1,84 spez. Gew. + 50 ccm Wasser). Die Lösung ist goldgelb und repräsentiert die Tochersche Ammoniumvanadinatlösung A. — Durch Suspensieren von 10 g Ammoniumvanadinat in 100 ccm destilliertem Wasser und Zusatz von soviel Salpetersäure, daß nach längerem

1. Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genußm. 1904, I, 586. 2. Ztschr. d. Österr. Allg. A.-V. 1904, 458. 3. Ebenda 454.

Erwärmen eine hellzitronengelbe klare Lösung entsteht, wurde eine Lösung B bereitet. Das Reagens A, nur mit Sesamöl gemischt, gibt zuerst eine grüne, dann grünlich schwarze Färbung mit einem Stich ins Braune. Beim Erhitzen wird die Mischung tief schokolade-schwarzbraun. Diese Reaktion geben jedoch auch viele andere Öle. Die Lösung B gibt mit Sesamöl sowohl in der Kälte als auch nach dem Erhitzen keine Farbenveränderung. Setzt man zum Reagens A nur Saccharose, so tritt in der Kälte keine Farbenveränderung ein, wohl aber nach dem Erhitzen, und zwar wird die Masse zuerst grün, dann rasch tief schwarzbraun. Die Lösung B verhält sich gegen Saccharose in der Kälte gleichfalls indifferent, gibt aber in der Wärme eine bläulich-hellgrüne Reaktion. Das Reagens A gibt mit Sesamöl und Saccharose zuerst eine rotviolette, rasch in schwarzviolett übergehende Färbung. Die Lösung B gibt mit Sesamöl und Zucker in der Kälte keine, nach dem Erhitzen eine ins Hellgrüne übergehende Färbung.

Die Unterscheidung verschiedener Transorten mittels der Löslichkeit ihrer Seifen läßt sich nach V. Boegh und S. Thorsen¹ auf folgende Weise bewirken: Man verseift 10 g der Probe mit 50 ccm Alkohol und 10 ccm Natronlauge (im ccm 0,362 g NaOH) auf dem Wasserbade und dampft zum Trocknen. Den Rückstand versetzt man mit gemessenen Mengen siedenden Wassers. Wird zur Lösung mehr als 70 ccm Wasser gebraucht, so ist eine Fälschung des Tranes mit Eishaitran anzunehmen.

Über Lebertran und andere Fischtrane; von J. F. Liverseege². Verf. teilte das Untersuchungsergebnis von 9 Proben Lebertran aus Norwegen, Neu-Fundland und von anderer Herkunft mit. Er fand folgende Konstanten: Spez. Gew. bei 15,5° 0,926—0,928, Brechungsindex im Zeißschen Butterrefraktometer bei 25° 76,3—80,0°, derselbe bei 40° 67,7—71,0°, Drehungsvermögen im 200 mm Rohr — 0,4—0,7°, Hüblsche Jodzahl 154—168, Säurezahl 1—2, Valenta-Zahl 93—96° C., unverseifbare Substanz 1,1—1,2 %. Die Fettsäuren zeigten bei 40° den Brechungsindex 53,7—57,0. Ferner wurden neben einigen Pflanzenölen eine Anzahl von Tranen untersucht und zwar von Robben, Hai, Dugong, Kabeljau, Knochenfisch, Wal, Brusmer (*Brosimus brosmia*, eine Walart), Hoi (eine Haifischart) und Klippfisch; es ergaben sich folgende Zahlen.

(Tabelle siehe folgende Seite.).

Über einige seltene trocknende Öle berichteten G. R. Pancoast und W. Graham³. Verf. bestimmten einige Konstanten verschiedener weniger bekannter Öle und fanden folgende Resultate:

(Tabelle siehe Seite 582.)

1. Collegium 1904, 73 u. 88.

2. Analyst 1904, 210; d. Ztschr. f.

Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 288.

3. Amer. Journ. Pharm.

1904, 70.

Tran bzw. Öl von	Robbe	Hai	Dugong	Kabeljau	Knochenfisch	Wal	Brumner	Hai	Klippfisch	Arachisöl	Gesamöl	Baumwollen-samenöl
Spez. Gewicht bei 15,5°	0,925	0,902	0,919	0,984	0,981	0,917	0,928	0,919	0,928	0,916	0,922	0,923
bei 25°												
Zeiß-Refraktometerszahl	72,7	87,8	60,3	84,0	80,7	65,0	75,0	73,7	74,0	68,7	68,0	68,7
bei 40°												
	64,0	77,7	52,0	74,3	71,3	56,0	66,3	64,7	65,0	55,3	59,7	60,0
Drehung im 200 mm Rohr	± 0	-0,5°	-0,1°	-0,5°	-0,4°	-1,0°	-0,5°	-4,0°	-0,6°	+ 0	+ 0,9	+ 0
Jodzahl nach Hübl	192	142	69	179	174	94	188	124	183	84	106	112
Säuresahl	5	22	5	6	5	4	1	1	1	3	2	1
Versäuerungszahl	194	60	202	193	193	188	183	169	188	191	192	196
Valenta-Zahl (° C.)	88	35	86	73	78	100	108	113	105	102	85	90
Unverseifbarer Anteil	1,0	84,0	0,9	1,0	0,6	1,0	—	—	—	—	—	—
Zeiß-Refraktometerszahl der Fettsäuren bei 40°	49,7	—	37,7	60,7	57,3	43,3	53,3	52,7	52,3	42	46	46

Öl aus	Spez. Gewicht bei 15°	Säuregrad	Verseifungs- zahl
Walnuß	0,925	8,5	197,0
Haselnuß	0,917	8,5	192,5
Americ. weiße Walnuß	0,921	2,3	195,6
Lobelia	0,925	—	—
Strophantus	0,927	—	—
Kürbissamen	0,920	3,5	105,5
Rittersporn	0,884	—	—
Brechnuß	0,935	—	—

Fleisch und Fleischwaren.

Die Stickstoffverbindungen des Fleisches; von H. S. Grindley¹.

Die Trennung der Proteinkörper des Fleisches; von W. D. Bigelow².

Über Zusammensetzung und Preis von Fleischsorten und Wurstwaren. Togokichi Kita³ hat in den verschiedenen Stadtgegenden Leipzigs und in dessen Vororten Fleischproben und Wurstwaren in Mengen von etwa 250 g angekauft und deren Fett und Wassergehalt bestimmt. Der Eiweißgehalt wurde nach Abzug von 1% Asche aus der Differenz berechnet. Die Fleischwaren schwankten in ihrer Zusammensetzung außerordentlich, der Wassergehalt des frischen Fleisches z.B. von 48—78%. Dieses ist auf den schwankenden Fettreichtum zurückzuführen. Bei den Wurstwaren ist die Zusammensetzung noch verschiedener. Demnach erscheint es unmöglich, täglich gleiche Mengen von Eiweiß und Fett dem Körper zuführen zu können. Praktisch ist dieser Umstand aber bedeutungslos, da der Organismus sich auch bei wechselnden Mengen in der richtigen Weise einstellt. Nach dem Einkaufspreis ist Hammelfleisch relativ am billigsten; Kalbfleisch ist als Luxusfleisch anzusehen. Schweinefleisch ist am rationellsten für den arbeitenden Körper. Wurstwaren einzukaufen ist durchaus rationell, wenn sie auch zunächst teuer erscheinen. Sie enthalten stets eine größere Menge Trockensubstanz und sehr viel Fett.

Über das Verhalten und die Lebensfähigkeit von Bakterien, sowie den Ablauf fermentativer Prozesse bei niedriger Temperatur unter spezieller Berücksichtigung des Fleisches als Nahrungsmittel; von Max Müller⁴.

Über die Beurteilung des Fäulniszustandes von Fleisch nach dem Gehalt an Bernsteinsäure; von H. Wolff⁵. Verf. untersuchte Fleischproben, die ein bis neun Tage alt waren, auf den Gehalt an Bernsteinsäure nach dem Verfahren von Kutscher und Steudel⁶. Vom 1.—8. Tage war keine Bernsteinsäure vorhanden, oder es war dieselbe nur qualitativ nachweisbar, vom 4.—5. Tage konnte man das Fleisch als nicht mehr frisch, aber doch genießbar ansehen, die Menge der vorhandenen Bernsteinsäure bestimmte Verf. zu 0,048 g für 1 kg (Mittel aus 3 Analysen). Am 7. Tag war sowohl Fleisch wie wässriger Auszug faul und Verf. fand 0,069 g Bernsteinsäure. Am 9. Tag fand Verf. 0,201 und 0,168 g Bernsteinsäure. Die größten Mengen Bernsteinsäure scheinen demnach in den letzten Stadien der Fäulnis gebildet zu werden. Die Frage nach dem Ursprung der erheblichen Mengen Bernsteinsäure, die Kutscher und Steudel in Liebig's Fleischextrakt

1. Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, 1086; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 571. 2. Proceed. of the 20. Annual Convent. of the Offic. Agric. Chem. 1908; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 99.

3. Arch. f. Hygiene 1904, 129. 4. Dissertation Gießen 1903; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 297. 5. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1904, 254. 6. dies. Bericht 1908, 582.

fanden, bleibt nach Verf. unbeantwortet. Die kleinste von genannten Autoren gefundene Menge Bernsteinsäure im Liebig'schen Fleischextrakt würde die Verwendung eines Fleisches mit einem Gehalte von 0,100 g Bernsteinsäure in 1 kg ergeben, wenn man zur Darstellung von 50 g Fleischextrakt die Verwendung von 3 kg Fleisch annimmt. Das Fleisch, in dem Verf. eine derartige Menge Bernsteinsäure fand, war als ungenießbar zu bezeichnen.

Zur Konservierung von rohem Fleisch empfiehlt Babes auf Grund experimenteller Studien folgendes sehr einfache und billige Verfahren: Fleischstücke mit möglichst glatter Oberfläche werden an sterilisierten eisernen Haken aufgehängt und in eine Lösung von Kaliumpermanganat 2:1000 eingetaucht. Dieselben werden 20—30 Sekunden in Kontakt mit der Flüssigkeit gehalten und dann frei in einem luftigen Zimmer aufgehängt. Am dritten Tage bereits ist die Oberfläche des Fleisches gut getrocknet; es besteht also eine schützende Decke, welche das Fleisch isoliert. Ein dann angeschnittenes Stück muß nicht wieder sterilisiert werden, doch muß dasselbe immer frei aufgehängt werden. Nach Verlauf von einigen Wochen wird das Fleisch immer härter und die Schnittfläche verlangt keine aseptischen Vorsichtsmaßregeln mehr, da die Berührung mit der Hand und selbst künstlich dahingebraachte Mikroben keinerlei bakterielle Vegetationen hervorrufen¹.

Über die Ausführung des Emmerich'schen Fleischkonservierungsverfahrens. Nach einem Patente von Emmerich, welches er an die Dauerfleischgesellschaft zu Berlin verkaufte, soll sich durch Ausspülen der großen Blutgefäße mit einer Essigsäurelösung die Fäulnis verhindern lassen und dadurch eine größere Haltbarkeit des Fleisches erzielt werden, da Emmerich durch Versuche festgestellt haben will, daß bei der Fleischfäulnis die Infektion im wesentlichen von den größeren Blutgefäßen aus erfolgt. Agerth² prüfte an einem geschlachteten Ochsen das Verfahren nach und er fand, daß das nach diesem Verfahren behandelte Fleisch sich in Farbe und Beschaffenheit gut hielt. Es herrschte jedoch zur Zeit der Ausführung des Versuches eine Witterung, bei der sich auch nicht behandeltes Fleisch 14 Tage lang, ohne zu verderben, aufbewahren ließ.

Über die Konservierung des Hackfleisches mit neutralem schwefligsaurem Natrium; von E. Altschüler³. Verf. versetzte frisches, fettfreies, selbstgehacktes Fleisch mit neutralem, schwefligsaurem Natrium und untersuchte dasselbe alsdann nach den üblichen Verfahren. Die Ergebnisse der Untersuchungen waren folgende: Schwefligsaures Natrium zeigt sowohl für Hackfleisch als auch für den Fleischfarbstoff eine nachweisbare konservierende Wirkung und zwar ist letztere schon erkennbar bei einem Zusatz des Salzes von 0,05 %, läßt sich aber am besten feststellen bei einem Zusatz von 0,5 % und wird über 0,5 % kaum stärker. Die konservierende Eigenschaft besteht in einem entwicklungshemmenden Einfluß auf die Bakterien und zwar steigt dieser bei fallender und fällt bei steigender Temperatur. Der Zusatz von schwefligsaurem Natrium vermag uns über die wahre Beschaffenheit

1. Münch. med. Wchschr. 1904, 10; d. Pharm. Ztg. 1904, 231. 2. Ztschr. f. Fleisch- und Milchhygiene 1904, 302. 3. Arch. f. Hygiene 1904, 114.

des Fleisches zu täuschen, da der eintretende Fäulnisprozeß sich ruhig weiterentwickelt, die stinkenden Fäulniserreger aber für einige Zeit beseitigt werden. Schwefligsaures Natrium vermag im Faulen begriffenen oder den stinkenden Fäulnis nahestehenden Fleisch den Anschein einer besseren Beschaffenheit zu verleihen.

Konservierung der Selchwaren und Schinken mittels einer neuen Einkapselungsmethode; von M. Prettnner¹. Verf. berichtete über eine Einkapselungsmethode zur Konservierung der verschiedensten Fleischwaren, welche von dem Prager Schlächter Mraz erfunden ist. Die verwendete Masse ist biegsam, gelblich von Farbe, dünn und verleiht den Waren ein schönes Aussehen; sie besteht aus Leimgelatine und Glycerin. Verf. hat mehrere Waren nach dieser Methode konserviert und nach geraumer Zeit bakteriologisch untersucht und das Verfahren als brauchbar bezeichnet.

Über den Nachweis von Konservierungsmitteln im Fleisch; von Popp und Becker². Bei in Fett gefüllten Pöckelfleischproben gab der Formaldehydnachweis mit fuchsin-schweflicher Säure nach Anlage d. zu den Ausführungsbestimmungen des Gesetzes vom 3. Juni 1900 mehrmals zu Täuschungen Anlaß, indem sich das Destillat mit dem Reagens nach wenigen Minuten intensiv violett färbte, ohne daß durch Eindampfen mit Ammoniak Formaldehyd nachzuweisen war. Vermutlich waren Fettaldehyde die Ursache der Färbung. Die auf die gleiche Art zubereiteten Fleischproben machten auch den Nachweis von chloresäuren Salzen nach dem vorgeschriebenen Verfahren unmöglich. Bei Zusatz von Silbernitrat zu dem wässerigen Fleischsaugzug entstand eine gelblich-weiße Milch, die auf keine Weise zu einer solchen Klarheit zu bringen war, die den weiteren Nachweis von Chloraten ermöglichte. Der Nachweis von Chloraten in Fleisch, das dem Schinken analog zubereitet war, bot keine Schwierigkeiten.

Zum Nachweis von Schwefeldioxyd im Hackfleisch; von H. Matthes und Fr. Müller³. Verff. empfehlen die zu benutzenden Reagentien vorher zu prüfen, da z. B. im Jod geringe Mengen Schwefelsäure nachgewiesen wurden. Verff. beobachteten dagegen niemals, daß beim Wegkochen des Jodes in die Flüssigkeit durch den Schwefelgehalt des Leuchtgases Schwefelsäure gelangte. Verdorbenes Fleisch vermag kein Schwefeldioxyd durch Schwefelwasserstoffentwicklung bei der Destillation vorzutauschen, ebenso wenig geschieht dies durch einen Zwiebelgehalt des Fleisches.

Borsäurehaltiges Fleisch amerikanischen Ursprungs ist nach A. Schmid⁴ mehrfach gefunden worden. Da die antiseptische Wirkung der Borverbindungen nur gering ist, sodaß mehrfach Fäulniserscheinungen an damit konserviertem Fleische beobachtet werden konnten, so ist an dem Verbote der Verwendung von Borpräparaten festzuhalten. Ein Rauchfleisch, dessen Genuß eine Er-

1. Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhygiene 1904, 154. 2. d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 474. 3. Ber. d. Unters.-Amtes Jena 1903/4, 12. 4. Jahresber. d. thurgauisch. kantonal. Labor. 1903, 6.

krankung zur Folge hatte und an dem an einzelnen Stellen Zersetzungserscheinungen vorhanden waren, erwies sich als borsäurehaltig.

Über den Nachweis von Alkalifluoriden in Fleisch und Fleischwaren; von J. Froidevaux¹. 30 g Fleisch, sorgfältig zerkleinert, werden nach Zusatz von 1–2 ccm 50%ig. Sodalösung verascht oder wenigstens bis zur vollständigen Zerstörung der organischen Substanz verkohlt und dann mit 5–6 ccm Wasser ausgezogen. Die filtrierte Lösung wird mit reiner Salzsäure übersättigt, nach Zusatz einiger Tropfen Helianthin mit gesättigter Natriumacetatlösung bis zur Gelbfärbung versetzt und dann 1–2 ccm 20%ige Chlorcalciumlösung hinzugefügt. Das Calciumfluorid scheidet sich aus der essigsauren Lösung ab und kann in üblicher Weise identifiziert werden.

Über die Fettbestimmung in Fleisch und Fleischwaren mittels des Gerberschen Acid-Butyrometers hat Togokichi Kita² gearbeitet. Die Fettbestimmung vollzieht sich in diesem Apparat ebenso rasch wie die Fettbestimmung des Fettes in Milch. Das Fleisch muß vor der Untersuchung 5–7 mal durch die Fleischschneidemaschine gehen. Zum Auflösen des Fleisches ist eine verdünnte Schwefelsäure (Schwefelsäure spez. Gew. 1,820–1,825 und Wasser 1:1) zu nehmen und das Gemisch auf 60–70° zu erwärmen. In dem einseitig offenen Butyrometer sind 2,5, in dem beiderseitig offenen 0,5 g Fleisch zu verwenden. Es empfiehlt sich ferner, in den zuerst genannten Apparat anfangs nur 8, in den zweiten nur 17 ccm der verdünnten Schwefelsäure zu geben, um ein Schütteln des flüssigen Inhaltes zu ermöglichen. Später fügt man 1 ccm Amylalkohol und soviel verdünnte Schwefelsäure hinzu, daß die Fettschicht sich im Skalenrohr sammeln kann.

Abgekürzte quantitative Analyse des Glykogens; von E. Pflüger³. Verf. empfiehlt folgenden Gang der Analyse, welche innerhalb einiger Stunden, höchstens eines Tages zum Ziele führt: 100 g frischer Organbrei werden in 100 ccm siedende 60%ige Kalilauge eingetragen und zwei Stunden erhitzt und nach dem Abkühlen in ein Becherglas gegossen. Alsdann werden 200 ccm sterilisiertes Wasser zugefügt und nach dem Mischen mit 400 ccm 96%igen Alkohols gefällt. Nach dem Absitzen wird durch ein Filter von 15 cm Durchmesser filtriert, einmal mit einer Mischung von 1 Vol. 15%iger Kalilauge + 2 Vol. 80%igen Alkohols und dann mit 66%igem Alkohol nachgewaschen. Der Niederschlag wird alsdann in heißem Wasser gelöst und das Filter mit dem anhaftenden Rückstand angekocht und die Lösung neutralisiert. Scheidet sich hierbei eine erhebliche Menge Eiweiß ab, dann wird nochmals filtriert und der Rückstand ausgekocht. Diese zweite Filtration kann meist vernachlässigt werden. Alsdann fügt man Salzsäure bis zu einem Gehalte von 2,2% hinzu und invertiert 3 Stunden. Nach Ab-

1. Journ. d. Pharm. et de Chim. 1904, 11. 2. Arch. f. Hygiene 1904, 168. 3. Pflügers Arch. 1904, 169.

kühlung, Neutralisation und Filtration bestimmt man den gebildeten Zucker im Halbschattenapparat. Der Zuckerwert, mit 0,927 multipliziert, ergibt den entsprechenden Glykogenwert.

Untersuchungen über den Hämoglobingehalt der Muskeln; von K. B. Lehmann¹. Zur Bestimmung des Hämoglobingehaltes bei den einzelnen Tieren in verschiedenen Muskelgruppen wendete Verf. folgendes Verfahren an: 10 g möglichst frische Muskeln wurden fein zerschnitten und mit Quarzsand zerrieben. Der feine Muskelbrei wurde dreimal mit je 20–30 ccm Wasser ausgezogen, bis der letzte Auszug fast völlig farblos war, die Auszüge wurden durch Papier filtriert und auf 100 ccm aufgefüllt. Alsdann wurde die Farbenintensität mit entsprechend verdünntem Blut verglichen.

Über eine *Wurstfärbung* berichtete H. Schlegel². Verf. fand als Färbungsmittel Paprikapulver. Erhebungen ergaben, daß von Kotanyi Janos Paprikamühle in Szegedin unter der Bezeichnung »edelsüßer Rosen-Paprika« ein Präparat als angeblich erlaubtes Wurstfärbungsmittel vertrieben wird. Dieser Paprika besitzt eine schöne rote Farbe und mäßig scharfen Geschmack und wird wahrscheinlich dadurch gewonnen, daß aus den frischen Paprikafrüchten die besonders scharf schmeckenden Scheidewände entfernt werden.

Über den Nachweis von basischem Aluminiumacetat als Konservierungsmittel in Wurst; von Ed. Mac-Kay Chace³. Verf. fand in 2 Proben von importierten Würsten in Büchsen Aluminiumsalze, welche folgendermaßen nachgewiesen wurden: Etwa 25 g der zerkleinerten Wurst wurden verascht, die Asche in starker Salzsäure gelöst, dann mit überschüssiger Natronlauge versetzt und das Ganze zum Sieden erhitzt und filtriert. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Ammoniak das Aluminium teils als Hydroxyd, teils als Phosphat ausgefällt. Der Niederschlag wurde auf Kohle mit Kobaltnitrat geprüft. Die quantitative Bestimmung führt man nach der Methode von Wachenroder und Fresenius aus. Die feingemahlene Wurst wird über kleiner Flamme erhitzt, bis die Gefahr des Spritzens vorüber ist und dann vollständig verascht. Die Asche wird auf dem Wasserbade mit konz. Salzsäure digeriert, filtriert, leicht ausgewaschen und mit dem Filter wieder verascht. Die jetzt graue Asche wird wieder in Salzsäure gelöst, filtriert und das Filtrat mit dem vorigen vereinigt. Die vereinigten Filtrate werden mit Ammoniak in geringem Überschuß versetzt und so lange Chlorbaryum hinzugefügt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Der aus Aluminiumhydroxyd, -phosphat und Baryumphosphat bestehende Niederschlag wird abfiltriert, leicht ausgewaschen und in möglichst wenig Salzsäure gelöst. Die mit Baryumkarbonat gesättigte Lösung wird mit Kalilauge im Überschuß eine Zeitlang digeriert. Dann wird das in Lösung gegangene Baryum durch Natriumkarbonat ausgefällt, abfiltriert und gut gewaschen. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und das Aluminium in bekannter Weise bestimmt.

Anleitung zum Nachweis von Wurstverfälschungen mit Pferde-

1. Ztschr. Biol. (N. F.) 1904, 324. 2. Ber. d. Unters.-Amtes Nürnberg 1904, 8. 3. Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, 662.

fleisch für gewerbliche Zwecke durch das biologische Eiweißpräzipitationsverfahren; von Jess¹. Verf. empfiehlt für den biologischen Nachweis von Pferdefleisch folgendes Verfahren: Eine Anzahl Kaninchen erhalten am 1. Tage je 5 ccm Pferdeserum subkutan injiziert, nach 3 Tagen je 8, nach weiteren je 2 Tagen 6, 5, 6, 8, nach weiteren 3 Tagen 10 und nach weiteren 2 Tagen ebenfalls 10 ccm Pferdeserum, im ganzen etwa 60 ccm. Die Gesamtmenge muß eingehalten werden, die Zwischenzeiten kann man jedoch nach Gutdünken ändern. Fünf Tage nach der letzten Injektion werden die Tiere entblutet, das Serum sorgfältig abgenommen und baldigst verwendet, im Eisschrank aufbewahrt oder durch Zusatz von Chloroform konserviert. 24 Stunden vor der Entblutung gibt Verf. kein Futter, weil alsdann ein klares Serum erhalten wird. In derselben Weise stellt man sich Rinder- und Schweineserum her. Die Herstellung der Eiweißlösung geschieht folgendermaßen: 2 g des rohen Pferdefleisches oder 2 g mageren Fleisches, welches aus der zu untersuchenden Wurst mit dem Skalpell möglichst fettfrei isoliert wird, werden mit 100 Teilen 0,85 %iger Kochsalzlösung 12 Stunden in einem Kolben belassen. Hierauf wird die tüchtig durchgeschüttelte Lösung durch ein Tonfilter filtriert; das Filtrat muß völlig klar sein. Alsdann verdünnt man Pferdeserum mit 0,85 %iger Kochsalzlösung im Verhältnis von 1:50, bringt in eine Anzahl Reagensgläschen je 5 ccm hiervon, versetzt mit 0,01, 0,1 und 1 des zu prüfenden Antiserums und stellt die Gläser 1 Stunde in den Brutschrank. Ist dann in demjenigen Glase eine Trübung entstanden, dem 1 ccm Antiserum zugesetzt ist, so hat man ein Normal-Präzipitierungsserum, anderenfalls ein 10- oder 100faches. Nachdem man sich so von der Wirksamkeit des Serums überzeugt hat, füllt man von der zu untersuchenden Flüssigkeit in 7 Reagensgläser je 5 ccm und versetzt je ein Glas mit 1 und $\frac{1}{2}$ ccm Pferdeantiserum, 1 und $\frac{1}{2}$ ccm Rinderantiserum, 1 und $\frac{1}{2}$ ccm Schweineantiserum, das 7. erhält keinen Zusatz, je ein weiteres Glas wird mit 5 ccm 0,85 %iger Kochsalzlösung und 5 ccm des Pferdeantisericums beschickt. Sämtliche Gläser werden alsdann 1 Stunde lang in einen Brutschrank bei 37° gestellt. Nur wenn Glas No. 1 oder No. 1 und 2 nach dieser Zeit Trübungen aufweisen, die übrigen klar geblieben sind, ist unzweifelhaft Pferdefleisch nachgewiesen, sind auch in den anderen Gläsern Trübungen entstanden, so ist der Nachweis nicht einwandfrei. Das Verfahren ist auch bei geräuchertem und gepökeltem, nicht aber bei gekochtem Fleisch anwendbar.

Über die Zusammensetzung einiger Fischarten, warum und wie sie periodisch wechselt; von H. Lichtenfeldt².

1. Berl. tierärztl. Wochenschr. 1903, 877. 2. Pflügers Archiv 1904, 358; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 253.

Nährpräparate.

Über die Bildung von Bernsteinsäure in Liebig's Fleischextrakt; von H. Wolff¹. Auf Grund zahlreicher Untersuchungen über das Vorkommen von Bernsteinsäure in Liebig's Fleischextrakt kommt Verf. zu dem Schluß, daß in vielen, aber nicht allen Büchsen präformierte Bernsteinsäure anzu-treffen ist, ferner daß wahrscheinlich erst nach der Fabrikation die Bern-steinsäurebildung vor sich geht, und endlich, daß Bakterien in dem Extrakt zu finden sind, welche die Fähigkeit besitzen, aus wässrigem Fleischextrakt Bernsteinsäure in großer Menge zu bilden.

Untersuchung von Fleisch-, Hefe- und anderen Extrakten auf Xanthin-körper; von K. Micko². In Fortsetzung seiner früheren Untersuchungen wies Verf. nach, daß die Pflanzenfleischextrakte, Ovos, Sitogen und Suppen-würze von Xanthinkörpern im wesentlichen Adenin und Guanin enthalten. Für Bovos und Bios, deren Herstellung nicht bekannt ist, konnte er es als sehr wahrscheinlich hinstellen, daß es sich um Hefenextrakt han-delt. Um die Frage nach der Herkunft eines Extraktes zu entscheiden, kann sowohl die Feststellung des Verhältnisses Xanthin-Stickstoff zu dem Gesamt-Stickstoff, wie besonders auch die Bestimmung des Verhältnisses der Menge der einzelnen Xanthinstoffe wesentliche Anhaltspunkte gewähren.

Zum Nachweis von Hefeextrakt in Fleischextrakt hatte Searl³ ein Verfahren angegeben, welches auf der Färbung des Nieder-schlags beruht, der beim Kochen der Extraktlösungen mit alkali-scher Kupfertartratlösung entsteht. Hefeextrakt soll im Gegensatz zu Fleischextrakt hierbei einen blauweißen Niederschlag geben. Bald darauf wiesen Arnold und Mentzel⁴, die das Verfahren nach-prüften, darauf hin, daß zwar auch reine Fleischextrakte nach der verbesserten Methode geringe bläulich-weiße Fällungen ergeben, daß sich aber bei einiger Übung Verfälschungen des Fleischextraktes mit ca. 20 % Hefeextrakt und darüber durch Abschätzen erkennen lassen. Natürlich erfordern solche Untersuchungen einen gewissen Zeitaufwand. M. Wintgen⁵ empfahl zu gleichem Zwecke eine Reaktion zur Nachprüfung, welche sich durch relative Einfachheit auszeichnet und Zusätze von Hefeextrakt in Fleischextrakt inner-halb gewisser Grenzen erkennen läßt. Bei Bestimmung der Albu-mosen nach dem Verfahren von Bömer hatte sich ergeben, daß bei Fleischextrakt die Filtrate der mit Zinksulfat ausgesalzenen Eiweißstoffe stets völlig klar abliefen, dagegen die der Hefeextrakte (es wurden Ovos, Siris und Wuk untersucht) starke Trübung auf-wiesen. Man säuert, um die Trübungen besser hervortreten zu lassen, 20 ccm des zu untersuchenden Extraktes mit 2 ccm ver-dünnter Schwefelsäure an und salzt mit gepulvertem Zinksulfat aus. Nach 1—2tägigem Stehen wird abfiltriert, wobei nur die erst ab-laufenden Kubikzentimeter des Filtrates auf das Filter zurückge-gossen werden. Bei langem Stehen tritt allmählich auch in den Filtraten eine Klärung ein; ihre Prüfung muß daher bald erfolgen. Auf diese Weise konnten Zusätze von 20 und 30 % Hefeextrakt in Fleischextrakt deutlich nachgewiesen werden. Milchextrakte da-gegen verhalten sich wie Fleischextrakte und liefern blanke Filtrate.

1. Feestschr. f. Salkowski 448; d. Biochem. Centralbl. 1904. 2. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 225. 3. Dies. Bericht 1908, 535. 4. Pharm. Ztg. 1904, 176. 5. Arch. d. Pharmac. 1904, 537.

Über die Prüfung des Fleischextraktes auf Hefeextrakt; von H. E. Davies¹. Verf. hat das Verfahren von Searl² zur Prüfung des Fleischextraktes auf Vorhandensein von Hefeextrakt einer Nachprüfung unterzogen. Verf. fand, daß die von Searl empfohlene, modifizierte Fehlingsche Lösung zu wenig Seignettesalz enthalte und beim Kochen für sich bereits ein reichlicher Niederschlag von Kupferoxyd ausfalle; der bei Anwesenheit organischer Substanzen größere Mengen derselben mit niederreiße. Erhöht man die Menge des Seignettesalzes in der Fehlingschen Lösung, so entsteht selbst bei reinem Hefeextrakt ein Niederschlag überhaupt nicht. Bei Anwendung von Hefeextrakt erhielt er nach dem Verfahren von Searl Niederschläge von Kupferoxyd mit organischer Substanz, aber auch bei Anwendung von reinem Fleischextrakt erhielt Verf. gleiche Niederschläge. Verf. hält daher die Reaktion zur quantitativen Untersuchung für nicht geeignet. Zu diesen Ausführungen bemerkte Searl, daß, wenn auch einige reine Fleischextrakte bei Anstellung der Reaktion einen leicht flockigen Niederschlag gäben, so sei doch dieser gänzlich von dem von ihm bei Anwesenheit von Hefenextrakt beschriebenen verschieden. Nach seiner Vorschrift solle 1—2 Minuten gekocht werden, während Davies 3 Minuten kochte.

Herstellung eines hellfarbigen Fleischextraktes. Ein hellfarbiges Fleischextrakt wird dargestellt, indem man Fleischbrühe, nachdem man aus ihr durch Kochen die Eiweißkörper entfernt hat, nochmals mit Salzsäure kocht, um das Hämoglobin zu zerstören. Danach fällt man das Eisen, indem man Alkalien hinzugibt, abfiltriert und vor dem Einkochen in gewöhnlicher Weise ansäuert. Nach einem abgeänderten Verfahren wird die Flüssigkeit nach der Zerstörung des Hämoglobins mit Natriumhydroxyd neutralisiert und das Eisen durch Zusatz von Metalloxyden abgeschieden; die zuviel zugesetzte Menge wird dadurch entfernt, daß man sie in unlösliche Verbindungen umsetzt. Engl. Pat. 24619. W. Liddle, Berlin⁴.

Über die Xanthinkörper der Hefeextrakte; von K. Micko⁵. Verf. unterwarf 300 g Dresdner Würz- und Kraft-Extrakt einer Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure (2800 ccm Wasser + 200 ccm konz. Schwefelsäure 1:3) und danach einer Fällung mit Kupfersulfat und Natriumbisulfat. Die aus dem Niederschlage erhaltene und entkupferte salzsaure Lösung der Xanthinkörper wurde etwas eingengt und mit Ammoniak in mäßigem Überschuß versetzt. Der hauptsächlich aus Guanin bestehende Niederschlag (Fraktion I) wurde nach 24stündigem Stehen abfiltriert. Aus dem ammoniakalischen Filtrate wurden die Xanthinkörper mit ammoniakal. Silbernitratlösung gefällt, durch Salzsäure und Schwefelwasserstoff in Lösung gebracht und die Lösung eingedampft, anfangs über freier Flamme, zuletzt im Vakuum. Die wässrige Lösung des Vakuumrückstandes wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der mit kochend heißem Wasser aufgenommene Trockenrückstand wurde mit heißer Pikrinsäurelösung versetzt und unter zeitweisem Umrühren langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt. Das Filtrat von dem entstandenen Niederschlage (Fraktion II) wurde auf 800 ccm eingengt und nach 24 Stunden das Unlösliche (Fraktion III) abfiltriert. Das Filtrat hiervon bildete Fraktion IV. Die weitere Untersuchung ergab, daß Fraktion I neben Guanin noch geringe Mengen von Adenin und Xanthin enthielt. Fraktion II bestand nur aus Adenin, Fraktion III aus

1. Pharm. Journ. 1904, 86. 2. Dies. Bericht 1903, 535. 3. Pharm. Journ. 1904, 86.
4. Chem.-Ztg. 1904, 829. 5. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 257.

einem Gemische von Xanthin, Guanin, Hypoxanthin und Adenin. während Fraktion IV hauptsächlich Hypoxanthin enthielt. Aus den Untersuchungen ergibt sich, daß Adenin und Guanin die Hauptmenge der im Hefeextrakt enthaltenen Xanthinkörper bilden, während Hypoxanthin und Xanthin nur in geringer Menge vorhanden sind. Karnin, das auch einen Bestandteil der Hefe bilden soll, konnte in dem untersuchten Extrakte nicht aufgefunden werden.

Verfahren zur Abscheidung von Eiweiß aus Hefeextrakt. D. R.-P. 151 561. L. W. Gans in Frankfurt. Die rohe Hefeextraktlösung wird bis auf 70 bis 80 % Trockengehalt eingedampft, darauf bis auf 15–25 % Trockengehalt mit Wasser verdünnt, der Hälfte des Trockengehaltes Kochsalz zugesetzt, aufgeköcht und filtriert¹.

Über Dr. Eberhards Milchfleischextrakt berichteten A. Beythien, H. Hempel und P. Bohrisch². Die Untersuchung des dunkelbraunen, fleischextraktähnlichen Präparates ergab folgende Zusammensetzung: 22,74 % Wasser, 22,41 % Asche, 84,05 % Stickstoffsubstanz und 20,8 % stickstofffreie Extraktstoffe. Bestandteile des Fleisches waren nicht nachzuweisen.

Darstellung eines dem Fleischextrakte ähnlichen Milchextraktes. Man versetzt Milch mit Schwefelsäure und erhitzt, wodurch der eiweißartige Anteil peptonisiert wird. Darauf fällt man die Schwefelsäure mit Calciumkarbonat aus. Den Milchzucker entfernt man durch Kristallisation, gibt Wasserstoffsuperoxyd hinzu, um während des vorangehenden Prozesses Gärung zu verhüten, kocht danach die verdünnten Salze und peptonisierten Substanzen und setzt während des Kochens eine kleine Menge Monokaliumphosphat hinzu. Amer. Pat. 747 678, Binder, Paris³.

Über die Zusammensetzung einiger neuen Speisewürzen; von J. Graff⁴.

Über Nährpräparate; von A. Jolles⁵. Verf. machte Angaben über die Ausgangsstoffe, die Beschaffenheit und Zusammensetzung einer ganzen Anzahl von Nährpräparaten des Handels.

Bioson, eine Eiweiß-Eisen-Lecithin-Verbindung, ist eine Mischung aus reinem Milchkasein, 0,24 % Eisen in organischer Form, 6,5 % trockenem Eigelb und Kakao. Der Lecithingehalt entspricht 1,2 %. Aufrecht fand in einer Probe des Präparates 6,25 % Wasser, 69,3 % stickstoffhaltige Körper, darunter 0,18 % Theobromin, 5,88 % Fett, 1,27 % Lecithin, 1,72 % Stärke, 10,87 % stickstofffreie Extraktstoffe, 0,84 % Rohfaser und 3,87 % Mineralbestandteile. Von den Gesamtstickstoffkörpern waren 94,9 % verdaulich. Fabriziert wird das Präparat von Apotheker A. Diefenbach in Bensheim⁶.

Über zwei neue Eiweißpräparate Euprotan α und β ; von Kornauth und O. v. Czadek⁷. Die beiden von A. Jolles erfundenen Nährpräparate gehören zu den sogen. unlöslichen und werden aus Blut hergestellt. Zur Herstellung von Euprotan α wird Blutkörperchenbrei mit einer etwa 0,01-%igen Schwefelsäurelösung bei 30–40° behandelt, die Masse mit etwas Ammoniak und unter allmählichem Erhitzen bis zum Kochen mit Wasserstoffperoxyd versetzt. Aus der Lösung werden die entfärbten Eiweißstoffe durch Neutralisieren mit verdünnter Säure ausgefällt und in bekannter Weise gereinigt. Das Euprotan β wird in der Weise hergestellt, daß die aus dem Blute durch Aussalzen (mit oder ohne Erhitzen) ausgeschiedenen unreinen Eiweißstoffe mit einer 2-%igen Ammoniaklösung und Wasserstoffsuperoxyd in obiger Weise behandelt werden. Die beiden Präparate stellen ein ziemlich keimarmes, feines, gelbliches, geruchloses Pulver dar, welches in Wasser etwas aufquillt ohne sich zu lösen. Die Zusammensetzung war folgende:

- | | |
|--|--|
| 1. Pharm. Centralh. 1904, 894. | 2. Ber. d. Unters.-Amtes Dresden 1903, 16. |
| 3. Chem.-Ztg. 1904, 45. | 4. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 389. |
| 5. Ztschr. landw. Versuchsw. Österr. 1904, 515; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 362. | 6. Pharm. Centralh. 1904, 480. |
| 7. Ztschr. landw. Versuchsw. Österr. 1904, 879. | |

	Wasser	Gesamt-Stickstoff	Äther- extrakt	Asche	Eisen	Phosphor- säure
Euprotan α	8,71	14,54; 15,01	0,70	1,82	0,498	0,441
„ β	8,49	14,52; 14,70	0,27	1,72	0,352	0,403.

Vom Gesamtstickstoff sind 99,0 bzw. 98,5 % Proteinstickstoff, von dem durch Pepsin und Salzsäure 98,5 bzw. 99,3 % verdaut wurden.

Über Getreide-Nährmittel; von Edw. Gudemann¹. Getreide-Nährmittel werden sowohl aus ganzen, wie aus geschälten und entkeimten Körnern hergestellt und entweder nur in zerkleinertem Zustande, oder nach vorhergegangenen Mälzen, Kochen und Rösten in den Handel gebracht. Manche Produkte enthalten Zusätze, wie Zucker, Gewürze, Eiweiß, Salz oder wohlgeschmeckende Extrakte. Die chemische Untersuchung einer großen Anzahl von Nährmitteln aus 43 verschiedenen Fabriken ergab die nachstehenden prozentualen Durchschnittszahlen auf Trockensubstanz berechnet:

Nährmittel	Protein	Fett	Kohlehydrate			Roh- faser	Asche
			unlös- liche	lös- liche	nach d. Kochen lösliche		
Rohe	10,5	0,7	82,0	5,0	38,0	0,5	1,3
Gekochten u. geröstete	10,5	0,7	72,0	15,0	36,0	0,5	1,3
Gemälzte	10,5	0,7	52,0	35,0	45,0	0,6	1,3

Die Menge der löslichen Stoffe schwankte bei den rohen Cerealien zwischen 2 und 8 %, bei den präparierten (gekochten und gemälzten) zwischen 4 und 28 %, bei den gemälzten zwischen 4 und 60 %. Die rohen Nährmittel müssen zum menschlichen Genuß mindestens eine Stunde gekocht werden, enthalten dann aber mehr lösliche Substanzen, als die präparierten und in den meisten Fällen auch mehr als die gemälzten Präparate. Auch bezüglich der Verdaulichkeit sind die rohen Nährmittel nach dem Kochen den anderen gleichwertig, indem die Schnelligkeit der Löslichmachung der Stärke bei den verschiedenen Präparaten fast die gleiche war.

Dr. R. Finsens Hämatin-Albumin wird aus Ochsen- oder Schweineblut gewonnen und besteht lediglich aus dem auf besondere Art koagulierten Hämoglobin und Serumalbumin. Es stellt ein bräunliches, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver dar. Nach Lebbin und Breslauer² enthält dasselbe 8,8 bis 8,7 % Wasser, 0,475 % Eisenoxyd, 0,65 % Phosphorsäure, 89,5 % Gesamt-Proteine und 0,85 % stickstofffreie organische Substanz. Dargestellt wird dieses Präparat von der Chemischen Fabrik von Fr. Feustell Nachf. in Hamburg.

Die subkutane Eiweißernährung (Kalodal); von Credé³. Unter dem Namen Kalodal bringt die Chemische Fabrik von Heyden eine Eiweißsubstanz in den Handel, die sowohl als subkutane Injektion, als auch ihrer raschen und vollkommenen Aufnahme wegen als Klysma Verwendung finden kann. Das Präparat ist aus Fleisch hergestellt und enthält 95 % aufgeschlossene, leicht lösliche Eiweißsubstanzen in leicht assimilierbarer Form und geringe Mengen Fleischsalze, darunter namentlich Phosphate, Spuren von Eisen und 0,2 % Kochsalz. Kalodal ist ein helles, gelblich-braunes Pulver, leicht löslich in Wasser, die Lösungen sind je nach der Konzentration weingelb bis hellbraun gefärbt, fast geruch- und geschmacklos, von schwach alkalischer Reaktion, koch- und sterilisierbar, ohne auch in nicht sterilisierter Lösung sich zu verändern. Die 10—12 % igen Lösungen sind noch dünnflüssig, die konzen-

1. Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, 821; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.-u. Genußm. 1906, I, 228. 2. Pharm. Centralh. 1904, 280. 3. Münch. med. Wochschr. 1904, 381.

trierteren werden dickflüssiger und schließlich gelatineartig. Als Lösungsmittel kann man normale oder schwächere physiologische Kochsalzlösung oder auch destilliertes Wasser nehmen, da Kalodal schon etwas Kochsalz enthält. Zur Herstellung der Lösung bringt man 50–60 g siedendes Wasser in ein Becherglas, schüttet darauf 5 g Kalodal, welches in etwa $\frac{1}{2}$ Stunde gelöst ist. Die Lösung wird ein- bis zweimal filtriert und sterilisiert. Will man in größeren Krankenhäusern Lösungen vorrätig halten, so füllt man damit 60 oder 75 g haltende Medizingläser, legt über die Öffnung ein Stückchen Mull, darauf ein kleines Wattebäuschchen, das mit dem Mull nicht zu fest in den Flaschenhals geschoben wird, bindet darüber eine Pergamentpapierkappe und sterilisiert etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang in überhitztem Dampf von ungefähr 120–105° C. Die Lösungen werden auch in zugeschmolzenen Glasröhren in den Handel gebracht.

Lactagol wurde von G. Fendler¹ untersucht. Verf. fand 11,6 % Wasser, 0,4 % Mineralbestandteile, 0,13 % Gesamtphosphorsäure (P_2O_5), 15,51 % Stickstoff, oder auf Trockensubstanz berechnet: 0,45 % Mineralbestandteile, 0,15 % Gesamtphosphorsäure und 17,55 % Stickstoff. Lecithinphosphorsäure war in bestimmbarer Menge nicht vorhanden. Aus dem Untersuchungsergebnis geht hervor, daß das Lactagol ein Proteinkörper ist, der nur Spuren fremder Beimengungen enthält. Sein hoher Stickstoffgehalt erreicht fast den der reinen Pflanzeneiweiße, z. B. Edestin (18,53 bis 18,71 % Stickstoff).

Makrobion wurde von Beythien² untersucht. Das Präparat stellt ein weißgraues, stark salzig schmeckendes Pulver dar, das in Wasser nur teilweise löslich ist und mit Salzsäure lebhaft Kohlensäure entwickelt. In dem unlöslichen Anteile sind unter dem Mikroskope deutlich die Panzer von Diatomeen zu erkennen. Die Zusammensetzung ist etwa folgende: Feuchtigkeit 7,51 %, Kieselgur (SiO_2) 26,67 %, Kochsalz ($NaCl$) 40,11 %, Natriumsulfat (Na_2SO_4) 6,06 %, Kaliumphosphat (K_2HPO_4) 4,56 %, Natriumphosphat (Na_2HPO_4) 3,06 %, Natriumbikarbonat ($NaHCO_3$) 4,22 %, Magnesiumphosphat ($Mg_2P_2O_7$) 2,96 %, Magnesiumkarbonat ($MgCO_3$) 2,41 %, Calciumkarbonat ($CaCO_3$) 0,95 %, Eisenoxyd (Fe_2O_3) 0,39 %, Mangankarbonat ($MnCO_3$) 0,84 %. Hiernach besteht also das Präparat zu $\frac{3}{4}$ aus Kieselgur, Kochsalz, Glaubersalz und Natriumkarbonat und enthält außerdem 7,5 % Feuchtigkeit, sodaß für die dem menschlichen Körper angeblich so bitter notwendigen Phosphate der Alkalien und Erden nur knapp $\frac{1}{8}$ übrig bleibt.

Über Milchmalzextrakt; von K. Dieterich³. Eine Probe amerikanisches Milchmalzextrakt stellte ein hellgelbliches, angenehm nach Malz riechendes und schmeckendes Pulver dar, das in Wasser leicht zu einer weißlich trüben Flüssigkeit löslich war. Die Zusammensetzung war: 5,46 % Wasser, 8,16–8,24 % Gesamtfett (durch Verdauung), 1,12 % direkt ausziehbares Fett, 7,5 % Milchl-fett, 32,15 % Maltose, 11,2 % Milchzucker (aus der verarbeiteten Milch stammend), 5–6 % Milchzucker (direkt zugesetzt). Zur Herstellung von 100 Teilen des Extraktes dürften auf 70 Teile ge-

1. Apoth.-Ztg. 1904, 477. 2. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 287. 3. Helfenb. Annal. 1903, 247.

wöhnlichen Malzextraktes mit 45,7 % Maltose und 250 Teile Milch verwendet worden sein. Eine Probe deutsches Milchmalzextrakt »Robuston« enthält: 9,11 % Wasser, 2,66 % Asche, 57,52 % Maltose (direkt), 37,08 % Maltose (im alkohollöslichen Anteil), 1,36 % Fett (direkt ausziehbar), 4,9 % Gesamtfett (durch Verdauung), 4,2 % MilCHFett, 0,7 % Pflanzenfett.

Über die Assimilierung des Stickstoffs in den Eiweißpräparaten Tropon, Nutrose, Somatose und Nährstoff Heyden; von K. Kljawa¹. Auf Grund seiner Untersuchungen kam Verf. zu folgendem Ergebnis: Tropon wird schlechter assimiliert als das Eiweiß des Fleisches und der Milch, kann aber das Eiweiß der gewöhnlichen Nahrung ersetzen und wird in großen Gaben gut vertragen. Nutrose wird besser assimiliert als das Eiweiß der Milch und des Brotes, ersetzt das Eiweiß der Nahrung gut und wird in großen Gaben vom Organismus meist gut vertragen. Somatose dagegen wird schlechter assimiliert als das Eiweiß des Fleisches, der Milch und des Brotes, große Gaben verursachen Durchfälle. Nährstoff Heyden wird gut assimiliert und in großen Gaben gut vertragen.

Ein Nährpräparat aus Blut, das bei der Verdauung mit Magensaft lösliches Haematin liefert, wird dargestellt durch Erwärmen einer Blut- oder Haemoglobinlösung mit Natriumhydroxyd oder anderem Alkali, Ansäuern der Lösung mit Salzsäure und Trocknen der ausgefallenen Albuminate, welche Eisen und Phosphor enthalten. Engl. Pat. 15606. Akt.-Ges. f. chem. Ind. Wien².

Über ein Nährmittel aus Kokosnüssen berichtete M. Mansfeld³. Verf. fand folgende Zusammensetzung: Wasser 3,79 %, Mineralstoffe 1,04 %, Fett 49,4 %, Protein 6,2 %, Cellulose 7,6 %, stickstofffreie Extraktstoffe (vorwiegend Rohrzucker) 31,9 %. Das Präparat ist wegen des hohen Fett- und Cellulosegehaltes unzuweckmäßig zusammengesetzt. Das Fett zeigte den Geruch des ungereinigten Kokosfettes.

Gewinnung von Eiweiß aus Samen oder Preßrückständen der Ölindustrie, besonders aus Baumwollsaamen. 100 kg Baumwollsaamenmehl werden mit einer sehr verdünnten, höchstens 0,05 % Ca(OH)_2 enthaltenden Kalkhydratlösung vermischt und unter stetem Rühren etwa 1 Stunde mit ihr behandelt, hierauf 30–40° erwärmt und filtriert. Der Rückstand wird solange mit Wasser von 30–40° gewaschen, wie noch eine gefärbte oder auf Zusatz von starkem Alkali gefärbte Lösung erhalten wird. Die so gewaschenen und gereinigten Rohmaterialien werden nun in der Kälte unter stetem Rühren etwa 1 Stunde der Einwirkung von 500 Liter einer etwa 0,5–1 %igen Lösung von Orthophosphorsäure ausgesetzt, worauf das Gefäß geschlossen und 15–30 Minuten auf 50–60° erhitzt wird. Hierdurch werden sämtliche in den Rohmaterialien vorhandenen Eiweißstoffe als Acidalbumine in Lösung gebracht. Die Masse wird hierauf filtriert, und aus der erhaltenen opalisierenden, schwach gelben Lösung das Eiweiß durch Zusatz von Schwefel- oder Salpetersäure gefällt. Nach dem Absetzen des Niederschlages entfernt man die überstehende Flüssigkeit und wäscht das Eiweiß mit Wasser, solange letzteres noch sauer reagierend abläuft. Das ausgeschiedene Eiweiß stellt einen feinen weißen Niederschlag dar, welcher nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum in Form einer gelatineartigen Masse, nach dem Waschen mit Alkohol als feines, weißes, geruch- und geschmackloses Pulver erhalten wird. D. R.-P. 148410, J. Zink-Hamburg⁴.

Gewinnung der assimilierbaren organischen Phosphorverbindung aus pflanzlichen Nährstoffen. Die Erfindung betrifft die Darstellung der Anhydrooxymethylendiphosphorsäure in einer nahrhaften Form aus vegeta-

1. Dissertat. Petersburg 1904; Chem.-Ztg. 1904, Rep. 235. 2. Chem.-Ztg. 1904, 1132. 3. 16. Jahresber. d. Unters.-Anst. d. allg. Österr. Apoth.-Ver. 1903/4, 8. 4. Apoth.-Ztg. 1904, 71.

bilischem Material, z. B. Ölkuchen. Der gepulverte Ölkuchen wird in eine schwache Alkalilösung eingebracht. Nach dem Stehenlassen wird zur Zerstörung der Aleuronkörper Salzsäure oder eine andere Säure hinzugefügt, umgerührt und wieder stehen gelassen. Alsdann wird abfiltriert, der Rückstand abgepreßt und mit verdünnter Säure ausgewaschen. Die vereinigten Auszüge werden mit Kupfersulfat, Calciumchlorid, Natriumacetat und Natriumhydroxyd behandelt. Der sich bildende grüne Niederschlag wird abgeschieden, mit Wasser vermischt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Schwefelkupfer wird abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Durch Zusatz von Alkohol scheidet sich ein weißes Pulver ab, das aus der Phosphorverbindung besteht. D. R.-P. 147969 und engl. Pat. 18910. S. Pasternak, Meudon, Frankreich¹.

Gemüse, Konserven und Konservierungsmittel.

Enthalten grüne Bohnen Sulfocyanwasserstoff?; von A. Archetti². In seinem Buche: Diffusion de l'Acide sulfocyanique dans les deux regnes organiques behauptet Pollacci, daß die grünen Bohnen Sulfocyanwasserstoff enthalten. Verf. hat die Angaben von Pollacci nachgeprüft, konnte aber keine positive Reaktion auf Sulfocyanwasserstoff erhalten.

Zur Chemie der Sellerie (Apium graveolens). In den Wurzelknollen der Sellerie konnten M. Bamberger und A. Landsiedl³ neben Mannit Asparagin und Tyrosin nachweisen. Aus 62 g frischem Ausgangsmaterial wurden 0,3 g Asparagin erhalten. Tyrosin war immer nur in geringer Menge vorhanden. Leucin konnten Verf. nicht nachweisen.

Zur Kenntnis der Bestandteile des Spargels; von E. Winterstein und P. Huber⁴. Verf. untersuchten den Saft und den davon getrennten Preßrückstand von Spargel getrennt, da beim Trocknen desselben Veränderungen der organischen Bestandteile eingetreten sein würden. 1 kg frische Spargel werden mittels einer Hackmaschine zerkleinert, die Masse mit destilliertem Wasser ohne Verlust in eine Schale gespült, die Flüssigkeit abgepreßt und der Preßrückstand nochmals mit 1 l Wasser digeriert. Nach dem Abpressen wurde der erhaltene Saft mit Wasser auf 2 l aufgefüllt. Die Menge des Preßrückstandes betrug nach dem Trocknen bei 100° 25,795 g. Im Saft fanden Verf. auf frischen Spargel berechnet: Gesamtstickstoff 0,1695 %, Stickstoff im koagulierbaren Eiweiß 0,0174 entspr. 0,1412 % koagulierbarem Eiweiß (mit 13,18 % N), Gesamt-Eiweißstickstoff 0,0247 % entspr. Gesamt-Eiweiß 0,1544 %, Basen-Stickstoff 0,0223 %, Ammoniakstickstoff 0,0092 %, Asparagin-Stickstoff 0,0102 entspr. Asparagin 0,1924 %, Kohlehydrate, berechnet auf Glykose, 0,874 %, Organische Substanz 2,878 % und Asche 0,0416 %. In der Trockensubstanz, die zum größten Teile aus Kohlehydraten besteht, wurde die Menge der Pentosane bestimmt. Es wurden gefunden auf frischen Spargel

1. Chem.-Ztg. 1904, 24. 2. Bollet. Chim. Farm. 24, 861. 3. Monatsh. f. Chem. 1904, 1030. 4. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 721.

berechnet 0,4226 g Pentosane. Weiterhin trockneten Verff. Spargel, die vorher der Länge nach zerschnitten war bei 100° und fanden 6,2 % Trockensubstanz. In dieser ermittelten Verff. 3,84 % Gesamtstickstoff, 16,41 % Rohfaser, 4,06 % Fett, 6,99 % Pentosane und 9,16 % Asche.

Über die Veränderungen des Spargels im Wasser stellten K. Windisch und Ph. Schmidt¹ einige Versuche an. Verff. fanden, daß beim Aufbewahren der Spargel in Wasser derselbe nicht unerhebliche Mengen Wasser aufnimmt (in 2 Tagen fast 10 %), und daß dem Spargel durch das Wasser zwar nicht sehr große, aber doch recht merkliche Mengen von Nährstoffen, insbesondere von stickstoffhaltigen Stoffen und Mineralstoffen entzogen werden. Durch Aufbewahrung im Eisschrank kann der Spargel 1—2 Tage frisch erhalten werden, bei großen Mengen Spargel dürfte jedoch diese Art der Aufbewahrung auf Schwierigkeiten stoßen wegen des Eisverbrauchs. Durch Wasser frisch erhaltener muß gegenüber dem frisch gestochenen als minderwertig bezeichnet werden und dürfte im Interesse der Konsumenten eine Deklaration für derartig frisch erhaltenen Spargel zu fordern sein.

Konserven mit Heizvorrichtung; von P. Buttenberg². Verff. berichtete über Konserven mit Heizvorrichtung und zwar über Konserven mit Hartspiritus und Kalorit-Konserven. Bei ersteren ist der eigentümlichen Konservenbüchse ein Kocher beigegeben, der am Boden in einer durch abnehmbaren Deckel verschlossenen Vertiefung Heizmaterial (Hartspiritus) aufgespeichert enthält. Bei einem Versuche brannte der Hartspiritus 9 Minuten lang, die Speise (Gulasch) erwärmte sich dabei auf 87°. Bei den Kalorit-Konserven geschieht das Erhitzen durch Nutzbarmachung der Wärme, welche beim Löschen von Ätzkalk entsteht, der an der Konservenbüchse in sinnreicher Weise angebracht ist. Eine Büchse Rindfleisch mit Bouillon und Kartoffeln an der Hand der beigegebenen Gebrauchsanweisung zubereitet zeigte eine Temperatur von 62°.

Über den Zuckergehalt in Erbsenconserven berichteten F. Schwarz und F. Riechen³. Sie machen darauf aufmerksam, daß der Zuckergehalt in diesen Konserven außerordentlich schwankt, je nach der Sorte und dem Reifezustande der Erbsen. Nach den angestellten Untersuchungen enthalten die Erbsen Rohrzucker, so daß die Entscheidung der Frage, ob einer Erbsenconserven Zucker zugesetzt worden ist, recht schwierig ist. In der Literatur ist über den Zuckergehalt der Erbsen wenig zu finden. Verff. hatten eine Konservenprobe zu untersuchen, die von zwei anderen Sachverständigen als künstlich gezuckert bezeichnet worden war. Sie untersuchten zum Vergleich zwei andere Handelsproben Zuckererbsen und schließlich eine unter ihrer Aufsicht in der betreffenden Fabrik hergestellte Probe. Hierzu wurden die Erbsen entschotet und dann in einer trieurartigen Maschine nach der Größe sortiert und nur

1. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 352. 2. Ebenda II, 355. 3. Ebenda I, 550.

eine mittelfeine Korngröße No. 3 verwendet. Sie wurden gewaschen, dann in kochendem Wasser kurze Zeit gekocht, nochmals in kaltem Wasser gewaschen und dann in Blechbüchsen unter Zugabe von kaltem Wasser gefüllt und sofort verschlossen. Die geschlossenen Büchsen wurden im Autoklaven sterilisiert. Die Untersuchung ergab

Saccharose in %, der Trockensubstanz:

Fragliche Proben	Zuckererbsen des Handels	Kontrolprobe
80,48 26,63	14,80 2,69	27,85

Die fraglichen Proben waren demnach als nicht künstlich gezuckert zu bezeichnen.

Zufälle bei der Herstellung von Fleischkonserven. In Büchsen konserviertes Fleisch kann zuweilen trotz anscheinend vorzüglicher Qualität für den Konsumenten gefährlich werden. Nach Huon und Menier liegt dafür die Ursache in Toxinen, welche noch zu Lebzeiten der Tiere unter dem Einflusse verschiedener pathologischer Zustände, wie besonders Fieber und Überanstrengung, sich entwickelt haben. Bei der Fleischkonservierung sollten deshalb an die Fabrikanten folgende Forderungen gestellt werden: Das Schlachtvieh muß einige Tage vor dem Schlachten, wenn es einem Transport durchgemacht hat, völlige Ruhe haben, damit die Ermüdung wieder ausgeglichen und etwa gebildete Toxine ausgeschieden werden können. Fleisch von Tieren, die eine akute, fieberhafte Erkrankung haben, darf ebensowenig zur Konservierung benutzt werden, wie solches von Tieren mit schweren chronischen Affektionen¹.

Herstellung von Kartoffelkonserven. Es ist bekannt, daß sich das Fruchtwasser leicht aus Kartoffeln entfernen läßt, wenn sie erst einen Gefrierprozeß und nach dem Auftauen einer Pressung unterzogen werden. Da hierbei jedoch die Kälte nur sehr langsam in das Innere der Kartoffeln eindringt und dabei die Gefahr der Verzuckerung besteht, so ist dieses Verfahren gewerblich nicht verwertbar. Zur Beschleunigung des Verfahrens werden nach dieser Erfindung die Kartoffelknollen vor dem Gefrierprozeß durchlocht, wodurch der Verlust an Nährwert, der bei der Schnitzeltrocknung 10–12% beträgt, möglichst erniedrigt und der Gefrierprozeß abgekürzt wird. Man reinigt die Kartoffeln zunächst gründlich, durchlöchert sie mit einem hechelartigen Instrument, unterwirft sie einem kurzen, aber scharfen Gefrierprozeß und taut sie bei 18–30° auf. Den so gewonnenen Knollen wird zwischen Preßplatten oder in Preßzylindern das Fruchtwasser entzogen. Die Schale platzt hierbei nicht auf, vielmehr tritt das Fruchtwasser aus den Durchbohrungen aus. Schließlich wird der Rest des Wassers durch Trocknung entfernt. D. R.-P. 157020. Fr. H. Lankow, Kiel².

Zur Beurteilung von Krabben und ähnlichen Konserven. In den Krabbenpräparaten und zwar in dem Salzwasser, in welches die Krabben eingelegt werden, finden sich fast regelmäßig noch besondere Konservierungsmittel zugesetzt, am häufigsten beträchtliche Mengen Borsäure. Gegen dieses Gebahren kann, sofern nicht die Frage der Verfälschung oder Gesundheitschädlichkeit aufgeworfen wird, auf Grund des Fleischbeschaugesetzes nicht vorgegangen werden, da die dort verbotenen Konservierungsmittel sich nicht auf Fischkonserven beziehen. Den in Macedonien hergestellten Krabbenkonserven wird vor dem Sterilisieren 1,5% Ameisensäure hinzugefügt. Der bedenkliche Zusatz soll trotzdem eine nachträgliche Zersetzung nach ungefahr 3 Monaten nicht verhindern³.

Farbstoffnachweis in Tomatenkonserven. Auch bei Tomatenkonserven konnte hin und wieder eine Nachfärbung mit Karmin

1. Münch. med. Wochenschr. 1904, 685; d. Pharm. Centralh. 1904, 876.
2. Apoth.-Ztg. 1904, 994. 3. Konserven-Ztg. 1904, 481; d. Pharm. Centralh. 1904, 1004.

oder Teerfarbstoffen festgestellt werden. Zur Prüfung auf diese Färbemittel dampft man die Konserve nach dem Zumischen einer genügenden Menge reinen Sandes zur Trocknung ein, durchtränkt bei der Prüfung auf Karmin den Trockenrückstand mit Salzsäure von 1,19 spez. Gewicht, bei Teerfarbstoffen mit Eisessig und schüttelt dann in beiden Fällen mit 90%igem Alkohol aus. In ersterem Falle enthält der Alkohol die Karminsäure, die an der grünen Färbung mittels Uranacetatlösung erkannt werden kann. Im anderen Falle verdünnt man den Alkohol mit der zehnfachen Menge Wasser und kocht in dieser Flüssigkeit einen Seiden- oder Wollfaden eine halbe Stunde lang. Bei Anwesenheit von Teerfarbstoff wird der Faden dementsprechend gefärbt, und es kann dann der Farbstoff nach Wittes und Rotes Untersuchungsmethoden bestimmt werden¹.

Sterilisieren leicht verderblicher Waren. Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren, leicht verderbliche Ware, wie Milch, Fleisch, Gemüse und dergl., zu sterilisieren. Die zu konservierenden Stoffe werden mit solchen reduzierenden, bakterientötenden Reagenzien, wie z. B. Formaldehyd, behandelt, welche bei der Oxydation Wasser- und Kohlensäure oder andere nicht schädliche Stoffe bilden. Danach werden sie mit Oxydationsmitteln, wie Wasserstoffsuperoxyd, Natriumsuperoxyd, Persulfaten oder dergl. stark oxydierenden Stoffen behandelt, die gleichfalls keimtötende Eigenschaften besitzen, und welche nach der Reduktion Wasser, Natriumsalze, normale Sulfate u. s. w. bilden. Die Gemüse werden mit einem oder mehreren dieser Stoffe gekocht, z. B. mit 0,005% Formaldehyd und 0,025% Superoxyd, während Milch und Fleisch nur bei einer niedrigen Temperatur behandelt werden. Das Verfahren dauert dann aber etwas länger. Die Waren werden sehr haltbar gemacht. Die Farbe wird z. B. bei den Gemüsen sich nicht verändern. Dän. Pat. 6844. C. L. G. Budde, Kopenhagen².

Mit Borsäure versetzte Nahrung als Ursache von Beschädigungen der Nieren; von Ch. Harrington³. Durch längere Zeit dauernde Fütterung von Katzen mit boraxhaltigen Nahrungsmitteln und darauffolgende Untersuchung der Nieren stellte Verf. Beschädigungen der letzteren fest. Bei der Katze, welche am wenigsten Borax erhalten hatte, fehlten die Beschädigungen.

Die Gesundheitsschädlichkeit der Borverbindungen; von A. Bujard⁴. Bezüglich der viel bestrittenen Frage nach der Gesundheitsschädlichkeit der Borverbindungen als Konservierungsmittel teilte Verf. folgenden Fall mit. Es wurde dem Laboratorium eine Probe vermeintlichen Kochsalzes zur Untersuchung übergeben, weil es angeblich zu wenig »salze«, und die damit versetzten Speisen bei mehreren Personen Übelkeit hervorriefen. Das Salz erwies sich als ein Gemenge mit 30% Borax.

Borsäure in Nahrungsmitteln; von Johann Prescher⁵. Verf. unterzog die verschiedenen, für die Bestimmung der Borsäure vorgeschlagenen Verfahren einer Nachprüfung und kam zu dem Resultate, daß für die Bedürfnisse des Nahrungsmittelchemikers nur

1. Konserven-Ztg. 1904, 8; d. Pharm. Centrall. 1904, 207. 3. Chem.-Ztg. 1904, 981. 8. d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 301. 4. Chem. Ztg. 1904, 861. 5. Dissertat. Würzburg 1903; Arch. d. Pharm. 1904, 194.

die Verfahren nach Joergensen¹, Partheil-Rose² und Hebebrand³ in Frage kommen. Der Joergensenschen Methode gebührt der Vorzug, weil kein Apparat beansprucht wird, wie solcher bei dem Partheil-Roseschen Verfahren notwendig ist. Für gewöhnliche Fälle hat das Partheil-Rosesche Verfahren den Vorzug, daß die Borsäure in reinem Zustande zur Wägung gelangt und als solche vorgelegt werden kann. Für das Verfahren von Hebebrand ist Übung erforderlich. Bei der wissenschaftlichen Untersuchung anorganischer Stoffe liefert das Verfahren nach Gooch⁴ sehr genaue Werte, für Nahrungsmittelanalysen ist dasselbe aber zu umständlich, ebenso die Bestimmungsmethode als Borphosphat.

Die Bestimmung von Borsäure im Apfelwein, Früchten u. s. w.; von A. H. Alten und A. R. Tankard⁵. Um die bei der Titration der Borsäure störende Phosphorsäure fortzuschaffen, verfahren Verf. folgendermaßen: Ungefähr 100 ccm Apfelwein werden mit einigen ccm 10% Calciumchloridlösung gemischt (von Früchten werden 50 g in kleine Stücke zerschnitten und mit der Lösung übergossen), zur Trockne verdampft, der Rückstand verkohlt, mit 150 ccm Wasser ausgekocht und abfiltriert, der kohlige Rückstand nochmals verascht, nochmals mit Wasser ausgekocht und damit über Nacht stehen gelassen, kalt filtriert und die Asche eventuell nochmals mit Wasser ausgekocht. Die vereinigten wässerigen Auszüge werden auf 30 ccm eingedampft, neutralisiert (Methylorange als Indikator) und nach Zusatz von Phenolphthalein und Glycerin titriert.

Die Verwendung von Formalin zur Konservierung von Nahrungsmitteln; von O. Liebreich⁶. Das Formalin, welches durch v. Behring zur Konservierung der Immunmilch benutzt wird, ist durch das Fleischbeschaugesetz vom 18. Februar 1902 verboten. Verf. hält nun einerseits die technische Begründung dieses Verbots für nicht durchaus stichhaltig, da einige der hierin angeführten Versuche des Reichsgesundheitsamts keine Beweiskraft haben, und die Resultate anderer Autoren (Tunicliffe und Rosenheim) nicht mit genügender Schärfe wiedergegeben sind. Andererseits fehlen jedoch noch die Grenzwerte für die gefahrlose Anwendung des Formalins als Konservierungsmittel und es ist noch nicht sicher bewiesen, ob sehr lange fortgesetzter Genuß nicht schließlich doch zu Schädigungen führen könnte. Jedenfalls müßte für Formalin-haltige Nahrungsmittel ein Deklarationszwang angeordnet werden.

Beiträge zur Kenntnis der Ausscheidung von neutralem Schwefligsaurem Natrium und Aldehydschwefligsaurem Natrium beim Hunde; von G. Sonntag⁷.

1. Ztschr. f. angew. Chem. 1897, 5. 2. dies. Bericht 1902, 571.
3. Ebenda 572. 4. Ebenda 1887, 228. 5. Analyst 1904, 301. 6. Therap.
Monatsh. 1904, 59. 7. Arb. a. d. kaiserl. Gesundheitsamt 1904, 21. 285;
Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 219.

Beitrag zur Kenntnis der Wirkung des neutralen Schwefligsauren Natriums, des Aldehyd- und Acetonschwefligsauren Natriums sowie einiger anderen Stoffe auf Kaulquappen; von Fr. Franz¹.

Vergleichende Untersuchung der pharmakologischen Wirkungen der organisch gebundenen Schwefligen Säure und des neutralen Schwefligsauren Natriums; von E. Rost und Fr. Franz².

Schweflige Säure und ihre Salze als Konservierungsmittel, als Fälschungsmittel und als mögliche Ursache von Beschädigungen der Nieren; von Ch. Harrington³. Nach einer Besprechung der Literatur beschrieb Verf. die von ihm an Katzen angestellten Versuche, welche ergaben, daß durch Zusatz von Natriumsulfit zur Nahrung bei längerem Gebrauch deutliche Veränderungen der Nieren hervorgerufen werden.

Handelsnamen und Bestandteile einiger französischer Konservierungsmittel für Nahrungsmittel. Es enthalten 1. Borsäure oder Borax: *Antiferment, Fleur de conserve, Le National, Poudre conservatrice und Préservevif*. 2. Saccharin wird benannt: *Cristallose, Oenanthine, Sucre triatomique, Sucrins und Sucrol*. 3. *Apertol* ist ein Gemisch von Kaliumsulfat und -sulfit sowie Weinstein. *Cachets pastilles Luz* enthalten Kaliumsulfat und Gummi. *Conservateur Gourdan* ist eine Mischung von Kaliumsulfat und Weinstein. *Coopérateur* ist Calciumsulfat. *Fermenticide Gram* ist ein Gemenge von Kaliumsulfat und Gummi. *Malophile* ist ein Bisulfat mit Gelatine gemischt. *Oenostérilisateur* ist a) ein Gemisch von Kaliumsulfat und Weinstein, b) Alkalibisulfat. *Orysol* ist kristallisiertes Natriumsulfit. 4. Formalin kommt auch als *Lactine Gengaire* in den Verkehr. 5. *Antiseptique solide* ist Natriumfluorsilikat. *Chrysoline* ist Natriumfluorid. *Conservateur* ist Natriumfluorsilikat. *L'Allavoire* ist Natriumfluorborat. *Remarcol* Natriumfluorid.

Einige neuere Fleischkonservierungsmittel sind von E. Polenske⁴ untersucht mit folgendem Resultate: *Barmenitpökel I.* In 100 g: 25,2 g Salpeter, 46,8 g Natriumchlorid, 25,7 g Rohrzucker, 0,8 g Gips, 0,1 g Feuchtigkeit und Spuren Magnesia. *Carnecons.* In einem Liter: 10,5 g Aluminiumoxyd und 22 g Essigsäure als essigsäure und basisch essigsäure Tonerde, 80,6 g Rohrzucker, 47,5 g Salpeter, 3,2 g Schwefelsäure, 1,9 g Kaliumoxyd, Spuren von Chlor, Kalk und Magnesia. *Carniform A.* In 100 g: 3,5 g Dinatriumphosphat, 3,1 g Kristallwasser, 68,4 g Natriumchlorid, 24,9 g Salpeter, Spuren von Calciumphosphat, Magnesia und Schwefelsäure. *Carniform B.* In 100 g: 22,6 g Dinatriumphosphat, 17,3 g Kristallwasser, 59,7 g Salpeter, 0,6 Calciumphosphat, Spuren von Schwefelsäure und Magnesia. *Carno-Konservesalz.* In 100 g: 51,2 g kristallisiertes Natriumacetat, 47,8 g Natriumchlorid, 0,3 g Gips und 0,05 g Eisenoxyd. *Cervelatourst-Gewürzsatz.* In 100 g: 0,7 g Feuchtigkeit, 3,5 g Gewürze (meist Pfeffer), 89 g Natriumchlorid, 5 g Salpeter, 0,7 g Gips und Spuren von Magnesia. *Cervelatourstsalz* (Gewürzsatz). In 100 g: 7,5 g Gewürze (meist Pfeffer), 1,6 g Feuchtigkeit, 81,6 g Natriumchlorid, 2,5 g Salpeter, 6,2 g Rohrzucker und Spuren von Magnesia. *Einfaches Konservierungssalz* (Pökelsalz). In 100 g: 0,6 g freie Benzoësäure, 58,2 g Natriumchlorid, 29,9 g Salpeter, 9,5 g Rohrzucker, 0,6 g Gips, 0,3 g Feuchtigkeit und Spuren von Magnesia. *Michel's Cassala-Salz.* Dasselbe war teilweise verwittert. 30,74% Natriumchlorid, 15,4% Natriumphosphat, 28,3% Seignettesalz, 16,9% Kristallwasser, 1,2% Aluminiumoxyd und 2,1% Essigsäure als basisch essigsäure Tonerde, 8,4% Zucker, 0,98% Benzoësäure, 0,5% Schwefelsäure und Spuren

1. Arb. a. d. kaiserl. Gesundheitsamt 1904, 21, 285.

2. ebenda 312.

3. Boston Medic. and Surgic. Journ. 1904, 555; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, 300.

4. Journ. d. Pharm. et de Chim. 1904, 133; d. Pharm. Centralh. 1904, 894.

5. Arb. a. d. kaiserl. Gesundheits-Amte 1904, XX. Heft 8.

von Kalk *Rubrolin-Dauerwürstsalz*. In 100 g: 53,5 g Salmiak und 45,2 g Salpeter. *Securo*. In einem Liter: 3,8 g Aluminiumoxyd und 8 g Essigsäure als essigsaure und basisch essigsaure Tonerde, 62 g Rohrzucker, 41,8 g Salpeter, 0,13 g Schwefelsäure (SO_3), 0,8 g Kaliumoxyd, Spuren von Kalk und Magnesia. *Servator*, *Spezial*, *Milch- und Butter-Konservessalz*. 80,3% kristallisierte Borsäure, 10,7% Natriumchlorid und 9,5% Benzoesäure. Seine Verwendung ist demnach nicht gestattet. *Viandol I*. In einem Liter: 9,7 g Aluminiumoxyd und 20 g Essigsäure als essigsaure und basisch essigsaure Tonerde, 74,3 g Rohrzucker, 37,4 g Salpeter, 3 g Schwefelsäure, 1,2 g Kaliumoxyd, Spuren von Chlor, Kalk und Magnesia. *Viktorieröte I* ist das Pulver der Capsicumfrüchte. Derselben ist ein großer Teil seiner Schärfe auf unbekannte Weise entzogen. Sie dient nur zur Färbung. *Wittenberger Pokalsalz*. In 100 g: 58,6 g Natriumchlorid, 40,5 g Salpeter, 0,5 g Gips, Spuren von Feuchtigkeit und Magnesia.

Konservessalze untersuchten H. Matthes und Fr. Müller¹. *Emment*, Cervelat- und Salamiwürst-Gewürzsalz von M. Fritzsche in Leipzig-Gohlis enthielt 85% Kochsalz, 5% Zucker, 5% Salpeter, 5% Gewürz, besonders Pfeffer. — *Nova*, Konserve-Kristall für Hackfleisch derselben Firma war technisch reines Natriumacetat. — *Zoolith* von W. Herbrechter u. Co. Dortmund enthielt 16,4% Wasser, 0,4% Natriumfluorid, 15% Natriumphosphat, 51% Natriumchlorid und 17% Natriumacetat. — *Es ist erreicht* von Adler u. Kley in Meiningen bestand aus Salpeter, Kochsalz und Natriumphosphat. — *Konservessalz* von Th. Heidrich u. Co. in Wittenberg sowie von Dr. Keppeler und Müller in Stuttgart bestand aus Natriumbenzoat, Kochsalz und wenig Salpeter. — *Konservessalz* von Jugi und Meßdorf in Hamburg bestand aus Natriumbenzoat, -phosphat, -chlorid mit Spuren Salpeter. — *Müller's Konservessalz Brillant* bestand aus Aluminiumsulfat, Natriumbenzoat und -phosphat. — *Gewürzsalz* enthielt 6% Natriumsulfat, neben Salpeter, Kochsalz, Paprika, Pfeffer und Kümmel. — *Cassalin* von Adolf Michel in Kassel und Hannover bestand aus Zucker, Kochsalz, Aluminiumsulfat, Natriumphosphat und -benzoat.

Das unter der Bezeichnung *Albumina* von einer Stuttgarter Konservensalzfabrik vertriebene Pulver bestand nach Wacker² aus einer Mischung einer billigen Gummisorte und Borax. Eiweiß war nicht darin nachweisbar.

Das *Fleischkonservierungsmittel* »*Borussia*« enthielt nach J. Heckmann und A. Lauffs³ 80% Weinstein.

Fleischkonservierungsmittel untersuchten A. Beythien, H. Hempel und P. Bohrisch⁴. *Alu* enthielt Aluminiumsulfat 3,31%, Dinatriumphosphat 54,23%, Wasser 42,64%. — *Konservessalz* bestand aus Kaliumnitrat 71,73%, Chlornatrium 25,74%, Milchsüßer 0,98% und Wasser 1,55%. — *Assalin* enthielt Aluminiumacetat 10%, Kaliumnitrat 4,5%, Rohrzucker 5,3%, Glycerin 3,7%, Wasser 76,5%.

Als *Fleischkonservierungsmittel* dient nach G. Neuhoß und P. Lewino⁵ unter dem Namen *Zenith* ein Gemisch aus 66% Kochsalz, 81% Natriumbikarbonat und Zucker, während das Mittel *Triumph* aus Benzoesäure, Aluminiumacetat, Salpeter, Zucker, Natriumacetat und Kochsalz besteht.

Fructol und Werderol, zwei Konservierungsmittel für Fruchtsäfte unterzog R. Hoffmann⁶ einer Untersuchung. *Fructol* besteht nach Ansicht Verfs. aus einer 12,5 bis 13%igen Ameisensäure, die etwas Schwefelsäure und eine organische Substanz, anscheinend Zucker enthält. *Werderol* enthält 14,07% Gesamtsäure,

1. Ber. d. Unters.-Amtes Jena 1903/4, 13. 2. Ber. d. Unters.-Amtes Ulm 1902—1904, 28. 3. Ber. d. Unters.-Amtes 1904, 7. 4. Ber. d. Unters.-Amtes Dresden 1903, 5. 5. Ber. d. Unters.-Amtes Dortmund 9. 6. Apoth.-Ztg. 1904, 78.

von der der größte Teil flüchtig und wahrscheinlich Ameisensäure ist. Das Mittel reduziert Silbernitrat und Quecksilberoxydulnitrat. Sodann stellte Verf. noch Versuche über die konservierenden Eigenschaften der Ameisensäure an. Wurden 1 kg ausgegorener und filtrierter Himbeersaft mit 5 ccm 25%iger Ameisensäure versetzt, so hielt sich derselbe unverändert, während derselbe Saft ohne Ameisensäure unter gleichen Umständen kahnig wurde und Essigsäuregeruch zeigte. Werderol wurde auch von R. Otto und B. Tolmacz¹ einer Untersuchung unterzogen. Verf. fanden, daß Werderol eine etwa 10%ige Ameisensäurelösung ist die mit etwas Fruchtsaft (Himbeersaft?) und wahrscheinlich auch mit etwas Frucht-(Himbeer-)Äther und natürlichem Farbstoff versetzt ist. Die konservierende Wirkung ist nur dem Gehalt an Ameisensäure zuzuschreiben.

Tempol; von A. Juckenack und R. Pasternack². Unter dem Namen Tempol ist in neuerer Zeit ein flüssiges Fruchtkonservierungsmittel vertrieben worden, welches 8,25% Salicylsäure, 8% Borsäure, etwa 85% Glycerin und 3% Chlornatrium enthält. Vor dessen Verwendung muß demnach gewarnt werden.

Getreide, Mehl, Brot und Backwaren.

Über botanische und chemische Untersuchungen von prähistorischen Getreidekörnern aus alten Gräberfunden; von C. Brahm und J. Buchwald³.

Einen Beitrag zum Studium der *Bestimmung des Säuregrades im Getreide, Mehl und daraus bereiteten Produkten* lieferte Alfredo Pagniello⁴. Bei der Säurebestimmung schwanken die Angaben darüber, wie lange man die Probe in Berührung mit dem Lösungsmittel lassen muß, um eine völlige Lösung der Säure zu erzielen, ohne ein Ansteigen der Acidität befürchten zu müssen. Nach Versuchen mit Grieß, Mehl, Kommisbrot und Makkaroni empfiehlt Verf., in gutgetrockneten, sterilisierten Gefäßen 10 g der Probe allmählich a) mit 100 ccm destilliertem, sterilisiertem Wasser, gut durchzuschütteln, genau eine Stunde stehen zu lassen und 20 ccm des Filtrats mit $\frac{1}{10}$ N-Kalilauge unter Zusatz von Phenolphthalein zu titrieren oder b) mit 100 ccm 85–90%igem Alkohol zu schütteln, aber 12 Stunden stehen zu lassen und im übrigen genau so zu verfahren wie bei Anwendung von Wasser.

Die Beziehung zwischen dem Kleber verschiedener Getreidearten und der gesamten Stärkestoffsubstanz; E. Eleurent⁵.

Über die Proteinstoffe des Weizenklebers und seine Beziehungen zur Backfähigkeit des Weizenmehles; von J. König und P. Rintelen⁶.

Über die Zusammensetzung der harten Getreidearten und über

1. Ztsch. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I 78. 2. ebenda II, 551. 3. ebenda I, 12. 4. Boll. chim. farm. 1904, 817.

5. Annal. chim. analyt. 1904, 88; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 251.

6. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II 401 u. 721.

die Art ihres Klebers; von E. Fleurent¹. Die harten Getreidesorten werden in Südrussland (Taganrog), Afrika (Algier und Tunis) und neuerdings auch in Canada (Goose Wheat) gebaut. Durchschnittsproben ergaben folgende Werte.

	Mittleres Körner- gewicht	Das Korn bestand aus		
		Kern	Keim	Schale
Russischer Roggen	0,032 g	84,95 %	2,00 %	13,05 %
Afrikanischer Roggen	0,048 „	84,99 „	1,50 „	13,51 „
Canadischer Weizen	0,037 „	84,94 „	2,05 „	13,01 „

Prozentige Zusammensetzung der Getreide.

Getreideart	Wasser	Stickstoff- substanz			Fett	Stärke	Lösliche Kohlehydrate			Cellulose	Asche
		Kleber	Lösliche Diastase	holzentige der Schale			Zucker	Galaktose	in der Schale		
Russ. Roggen	11,42	14,76	2,25	1,92	1,18	51,15	2,14	0,65	1,76	9,73	1,56
Afrikan. Roggen	11,34	11,00	1,82	1,90	1,93	55,05	2,68	0,46	2,19	9,40	1,42
Canad. Weizen	11,36	10,88	1,67	1,91	2,70	54,55	2,18	0,75	1,90	9,21	1,35

Hieraus geht hervor, daß die harten Getreidesorten wenigstens 2,5 % Eiweiß mehr enthalten als die weichen; ebenso sind sie an Klebergehalt reicher, als die reichsten von letzteren. Das vom Verf. konstruierte Gliadimeter (s. oben) war bei den harten Getreidearten nicht anwendbar und zwar wohl wegen des hohen Gehaltes an Konglutin. Es enthielt der Kleber aus Taganroger Roggen 46,45 % Gliadin, 37,89 % Glutenin und 15,66 % Konglutin.

Über Weizen und Gerste von Madagaskar; von Balland²). Die Weizenproben stammten I. aus Ambohidravaka, II. aus Mahazina, III. aus Fierenana, die Gerste aus Ambohimiarivo. Sie enthielten

	Weizen			Gerste
	I	II	III	
Wasser	14,00	13,70	13,80	13,60
Stickstoffsubstanz	15,82	15,26	14,98	13,16
Fettsubstanz	1,45	1,42	1,48	1,90
Kohlehydrate	64,78	65,77	66,54	65,29
Cellulose	1,90	2,00	1,54	3,45
Asche	2,05	1,85	1,86	2,60
Phosphorsäure (P ₂ O ₅)	1,06	0,85	0,84	0,96
Acidität	0,031	0,034	0,032	0,034
Feuchtes Gluten	40,80	39,84	38,10	

Nach ihrem Äußeren und ihrer Zusammensetzung nähern sich die Madagaskar-Weizen den besten Sorten von La Plata.

Zur Prüfung von Mais auf Verdorbenheit empfiehlt J. Slaus-Kantschieder³ die Reaktion auf Phenol nach Gosio. Diese

1. Annal. chim. anal. 1903, 43; d. Ztsch. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 298.

2. Journ. d. Pharm. et de Chim. 1904, 377.

3. Chem. Ztg. 1904, 505.

Reaktion beruht darauf, daß durch die Schimmelpilze ein Körper gebildet wird, der nach seiner Isolierung mit verdünnter Eisenchloridlösung die den Phenolen eigentümliche Reaktion gibt. 50 g Mehl werden $2\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden am Rückflußkühler bei etwa 80°C . unter häufigem Schütteln mit 150 ccm 80 %igem Alkohol extrahiert, der alkoholische Auszug abfiltriert und die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert. Der Rückstand wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zum vollständigen Entweichen des Alkohols erwärmt und mit 6 bis 8 ccm Wasser aufgenommen, erkalten gelassen, durch ein doppeltes Filter filtriert und das klare Filtrat mit verdünnter Eisenchloridlösung geprüft. Die Färbung schwankt bei verschimmelten Maismehlen je nach der Stärke der Verdorbenheit von Schmutziggrün über Grün, Blau bis Blauviolett, während gesundes Maismehl die Reaktion entweder gar nicht gibt oder höchstens eine schwache lichtgrüne Färbung des Reagens hervorruft, die aber sofort verschwindet.

Untersuchungen über den Wert der Roggenkörner verschiedener Größe für den Mahl- und Backprozeß; von O. Bastecky¹.

Zum Nachweis des Specksteinpulvers im Reis empfiehlt Haupt² eine gewogene Menge Reis zu veraschen, die Asche mit einigen Tropfen Fluorwasserstoffsäure abzuräumen und im Rückstand in üblicher Weise das Magnesium zu bestimmen. Eine Vorprüfung kann man in der Weise ausführen, daß man eine beliebige Menge Reis mit Wasser schüttelt, die trübe Flüssigkeit schnell, ehe sie sich absetzen kann, in eine Platinschale überführt und diese Prozedur noch 2 bis 3 mal wiederholt. Bringt man von dem Bodensatz etwas unter ein Mikroskop, so bemerkt man bei Gegenwart von Speckstein neben den Stärkekörnern Kristallbruchstücke von Speckstein. Dampft man das Abgeschlämmte in der Platinschale ein und verascht den Rückstand, so kann man in der Asche unter dem Mikroskope leicht den Speckstein erkennen.

Über die Acidität des Weizens der Gegend von Orleansville; von J. Sarthou³. Das zur Ernährung der Garnison von Orleansville in Algier bestimmte Mehl wies einen hohen Säuregehalt (0,193 % als Schwefelsäure H_2SO_4 berechnet auf. Verf. führt diesen hohen Säuregehalt darauf zurück, daß die Eingeborenen das Getreide in mehr oder weniger schlecht schließenden Silos aufbewahren, wobei die Körner Wasser aufnehmen und ranzig werden. Auch die Gepflogenheit der Müller, das Getreide vor dem Mahlen zu befeuchten, übt einen schlechten Einfluß auf die Beschaffenheit der Mehle aus.

Eine Methode zur Unterscheidung der verschiedenen stärkehaltigen Stoffe durch Joddämpfe; von A. Dubosc⁴. Das von Bleicher angegebene Verfahren besteht darin, auf eine Glasplatte die zu identifizierenden Stärkeproben zu stellen, einige Blättchen Jod hinzubringen, die man in ein Uhrglas legt, und das Ganze mit einer Glasglocke zu bedecken. Nach 24 Stunden bemerkt man die sehr deutlichen und scharf von einander zu unterscheidenden Färbungen der zu untersuchenden Proben. Maisstärke ist schwarzviolett, Getreidestärke taubengrau. Kartoffelstärke nimmt eine nach

1. Ber. physiol. Labor. landw. Inst. Halle 1904, 1; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 256.

2. Pharm. Centralh. 1904, 965.

3. Journ. de Pharm. et de Chim. 1904, 104.

4. Chem.-Ztg. 1904, 1149.

Gelb hinziehende graue Farbe an, die umso gelber ist, je mehr fremde Körper die Kartoffelstärke enthält. Sago färbt sich milchkaffeebraun.

Über gefärbte Hülsenfrüchte berichtete K. Lendrich¹. Verf. untersuchte eine Reihe von Proben geschälter Erbsen des Handels, die durch besonders frische Färbung auffielen und stellte fest, daß ein Teil mittels Teerfarbstoffen orange-gelb bzw. grün aufgefärbt und zur Erzielung glatter Oberfläche mit Specksteinpulver poliert waren. Wenn man die ganzen oder in Hälften gespaltenen geschälten Erbsen mit kaltem Wasser schüttelt, dieses abgießt und das Verfahren wiederholt, so geben unverdächtige Erbsen eine durch Erbsenstärke milchig getrübbte, kaum merklich gefärbte Flüssigkeit, welche nach dem Filtrieren fast ganz farblos ist. Hingegen geben die gefärbten Erbsen eine orange-gelbe oder blaugrüne trübe Flüssigkeit, aus der sich oft ein schwerer Niederschlag, bestehend aus dem in den Fugen der Samen hängen gebliebenen Poliermittel, nämlich Specksteinpulver, absetzt. Letzteres wurde quantitativ in der Asche bestimmt. Der blaugrüne Farbstoff war löslich in Alkohol. Die von den geschönten Erbsen erhaltenen Farbstofflösungen konnten durch Kapillaranalyse sowie durch Auffärben auf Wolle als Teerfarbstoff erkannt werden. Auch Wacker² berichtete über grün gefärbte Erbsen. Dieselben gaben an Wasser einen grünen Farbstoff ab, der wahrscheinlich aus Chlorophyll bestand.

Beschleunigung des Entbitterns amygdalinhaltiger Samen durch Spaltung des Amygdalins mittels des in ihnen enthaltenen Fermentes in Gegenwart von Wasser. Beim Lagern von bitteren Mandeln und anderen amygdalinhaltigen Samen in Gegenwart von Wasser zerfällt das Amygdalin bekanntlich in Dextrose, Bittermandelöl und Blausäure, welcher Vorgang sich äußerlich durch das Auftreten des Geruchs nach Blausäure und Bittermandelöl bemerkbar macht. Die Zersetzung des Bitterstoffs erfolgt indessen nur langsam, so daß die Entbitterung der Mandeln und dergl. durch einfaches Stehenlassen in feuchtem Zustande und Entfernen der flüchtigen Zersetzungsprodukte durch Erwärmen (event. unter Zuhilfenahme des Vakuums) zu viel Zeit beansprucht, um im größeren Maßstabe vorteilhaft zur Anwendung kommen zu können. Es hat sich nun gezeigt, daß man weit schneller zum Ziele kommt, wenn man die Samen zunächst durch Absaugen der Luft aus dem sie enthaltenden Behälter einem ganzen oder teilweisen Vakuum aussetzt, sodann das Wasser Zutreten läßt und darauf auf die Masse einen Druck von 2–5 Atmosphären ausübt. Dabei tritt an Stelle der abgesaugten Luft das Wasser, dessen Eindringen in die Masse durch den nachfolgenden Druck wesentlich erleichtert wird, so daß besseres und schnelleres Durchdringen mit Wasser als bisher stattfindet. Dementsprechend verläuft auch die Spaltung des Amygdalins, so daß die Entbitterung der Samen in viel kürzerer Zeit erfolgt. D. R.-P. 150 277. Fr. Lodholz, Freiburg i. B.³.

Vergleichende Mahl- und Backversuche, angestellt mit inländischen und ausländischen Weizenorten; von P. Behrend und E. Klaiber⁴.

Untersuchungen über die Fettstoffe und die Acidität der Mehle; von Balland⁵. Die Fettstoffe der frischen Mehle bestehen aus einem leicht flüssigen Öl und aus festen Fettsäuren von verschie-

1. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 1.

2. Bericht d. Unters.-Amtes Ulm 1902–1904, 18.

3. Apoth.-Ztg. 1904, 255.

4. Frühlings Landwirtsch. Ztg. 1904, 41, 73 u. 121; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 436.

5. Journ. Pharm. et Chim. 1904, 64.

denen Schmelzpunkten. Das Öl, welches in frischen Mehlen gegenüber den festen Fettsäuren der überwiegende Bestandteil ist, nimmt mit dem Alter der Mehle in dem Maße ab, wie die Menge der festen Fettsäuren zunimmt. Aus dem Verhältnis zwischen beiden Bestandteilen läßt sich daher ein Schluß auf das Alter eines Mehles ziehen. Die Bestimmung läßt sich leicht ausführen, indem man die zunächst mit Äther extrahierten Fettstoffe weiter mit 95 %igem Weingeist behandelt, der die Fettsäuren löst und das Öl ungelöst läßt. Die Fettsäuren, welche sich aus dem Öl bilden, verschwinden allmählich ganz in den Mehlen, und in sehr alten Mehlsorten findet man nur noch besondere organische Säuren wie Essigsäure, Milchsäure u. s. w. Die Bildung von Fettsäuren aus den Fettstoffen findet nicht nur innerhalb der Mehle selbst statt, sie geht auch in den durch Äther isolierten Produkten vor sich. Die Acidität der Mehle ist durch die verschiedenen organischen Säuren, welche sich mit dem Alter der Mehle vermehren, bedingt; sie entstammt nicht etwa der Einwirkung von Mikroorganismen auf Mehlbestandteile, sondern unmittelbar den Fettstoffen. Je mehr ein Mehl Fettstoffe enthält, um so eher ist es einer Veränderung unterworfen.

Beiträge zur Kenntnis der Weizenmehle; von Hans Stein¹.

Der Einfluß des Ozons auf die Backfähigkeit von Weizenmehl ist nach Karl Brahm² kein günstiger. Der Kleber der ozonisierten Mehle ist bröckelig. Backversuche ergaben, daß die Verwendung von Ozon zum Bleichen von Mehl eine starke Schädigung der Backfähigkeit bedingt. Der Geruch der Brote war unangenehm, der Geschmack bitter.

Die Bestimmung der Backfähigkeit von Mehlen geschieht nach E. Fleurent³ am einfachsten vermittelt des Gliadimeters. Die Backfähigkeit eines Mehles hängt ab von dem Verhältnisse, in dem die beiden Hauptbestandteile des Klebers, das Gliadin und das Glutenin, zu einander stehen. Mit dem Gliadimeter wird das spez. Gewicht der in einer bestimmten Alkoholmenge gelösten Gliadinmenge festgestellt. Man bestimmt den Klebergehalt des Mehles, wägt von letzterem eine 5 g trockenen Kleber enthaltende Menge ab und schüttelt diese 2 Stunden lang mit 150 ccm 70 %igem Alkohol. Dann läßt man über Nacht stehen, dekantiert die alkoholische Lösung und bestimmt deren spez. Gewicht. Aus einer beigegebenen Tabelle erhält man den Gliadinegehalt. Auf diese Weise soll der Backwert eines Mehles schnell und mit genügender Genauigkeit ermittelt werden können. Der Apparat wird bereits seit 2 Jahren in der Praxis benutzt. Der Apparat ist zu beziehen von Dessaignes 19 rue Rollin in Paris.

Über die Bestimmung von Gliadin und Glutenin im Mehl nach Fleurent-Manget; von J. S. Chamberlain⁴. Verf. unterzog die von Fleurent gefundene und von Manget⁵ verbesserte Methode zur Bestimmung der Proteinstoffe des Weizenklebers und fand, daß für Gliadin zu hohe und für Glutenin zu niedrige Resultate erhalten werden. Verf. empfiehlt folgende Methode: 4–6 g Mehl werden mit 100 ccm einer 50 %igen Kaliumsulfatlösung in einem

1. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 730.

2. ebenda II, 669.

3. Annal. chim. analyt. 1903, 6.

4. Proceed. of the 20. Annual. Convnt. of the Offic. Agric. Chem. 1903; d. Ztsch. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 222.

5. dies. Bericht 1902, 538.

200 ccm Kolben 6 Stunden hindurch geschüttelt, nach dem Absetzenlassen filtriert und in 50 ccm des Filtrates der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt. Die gefundene Menge Stickstoff mit 5,68 multipliziert und verdoppelt gibt die durch 5%ige Kaliumsulfatlösung ausziehbare Eiweißstoffe. 2. 2—4 g Mehl werden in gleicher Weise mit 70%igem Alkohol 6—8 Stunden geschüttelt, filtriert und der Rückstand mit Alkohol nachgewaschen. Das Filtrat wird im Kjeldahl-Kolben eingedampft und im Rückstand der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt. 3. In einer wie unter 2. behandelten Mehlsprobe wird der alkoholunlösliche Rückstand mit 5%iger Kaliumsulfatlösung wie unter 1. geschüttelt und der Stickstoff im Auszug bestimmt. Subtrahiert man nun die Menge der aus dem alkoholischen Rückstande mit 5%iger Kaliumsulfatlösung erhaltenen Eiweißstoffe von dem ersteren, so erhält man die Menge des vorhandenen Glutenins. Subtrahiert man aber die aus dem alkoholischen Rückstande durch Kaliumsulfatlösung gewonnenen von den aus dem ursprünglichen Mehl durch dasselbe Reagens gelösten Eiweißstoffe und zieht diese Differenz von den durch 70%igen Alkohol ausziehbaren Proteinstoffen ab, so erhält man das Gliadin.

Zur Bestimmung des Gliadins in Weizenmehl mittels des Polarimeters; von H. Snyder¹. Da das Gliadin ein konstantes Drehungsvermögen ($\alpha_D = -92^\circ$) besitzt und die Mengen der fibrigen optischen aktiven Substanzen des Weizenmehls die Polarisation nur wenig beeinflussen, so ist nach Verf. durch die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens des alkoholischen Auszuges der Gliadinegehalt leicht zu ermitteln. 15,97 g Mehl werden mit 100 ccm 70%igem Alkohol während 2—3 Stunden öfters umgeschüttelt, alsdann läßt man 12—18 Stunden stehen, filtriert und polarisiert das Filtrat im 220 mm Rohr. Durch Multiplikation der abgelesenen Skalengrade des Zuckerpolarimeters mit 0,2 erhält man die Prozente an Gliadin-Stickstoff. Bezüglich der Beurteilung eines Weizenmehls auf seinen Backwert kann man im allgemeinen sagen, daß ein Mehl mit 12% Gesamtstickstoffsubstanz (Faktor 6,25), wovon 55—65% Gliadin sind, von guter Qualität ist.

Zum Nachweis von Kastorbohnenmehl im Weizenmehl empfiehlt J. Buchwald² die Wittmacksche Verkleisterungsprobe: 1 g Mehl wird mit 100 ccm Wasser auf 65° C. erhitzt, wobei die Weizenstärkekörner verkleistern, die der Bohne aber nicht. Besonders deutlich tritt der Unterschied hervor, wenn man die erhitzten Gemische einige Tage stehen läßt.

Über den Nachweis von Maismehl in Brot; von D. Ottolenghi³. Verf. konnte noch einen Zusatz von 10% Maismehl zu Weizenmehl nachweisen, indem er in den Proteinstoffen des Brotes das charakteristische Protein, das Maisin, das sich nicht im Getreide und Leguminosen findet, nachwies. 100 g getrocknete und fein zerriebene Brotkrume wird mit 500 ccm 0,3%iger Kalilauge be-

1. Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, 263. 2. d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.-u. Genußm. 1904, II, 436. 3. Ebenda II, 189.

handelt, unter wiederholtem Umschütteln 12 Stunden stehen gelassen und alsdann durch Gaze filtriert und der Rückstand mit weiteren 500 ccm Kalilauge 2—3 Stunden ausgezogen und wiederum filtriert. Die vermengten Filtrate werden bei 65—70° zum Trocknen verdampft und der Rückstand mit 35—40 ccm Amylalkohol sechs Stunden im Ölbad zum Sieden erhitzt und heiß abfiltriert. Je nach der vorhandenen Maismenge trübt sich das Filtrat beim Erkalten mehr oder weniger. Das erkaltete Filtrat versetzt man mit 3 Raumteile Benzol, enthielt das Brot kein Maismehl, so bleibt die Mischung vollkommen klar, anderenfalls scheiden sich mehr oder weniger Flocken von Maisin ab.

Für den Nachweis der Roggentrespe in Mehlen kommen nach A. L. Winton¹ besonders die dickwandigen Paranchymzellen des Endosperms mit elliptischen Stärkekörnern in Betracht. Die Querzellen sind unregelmäßige Schwammparenchymzellen, die gewöhnlich transversal verlängert sind und große, runde oder längliche Zwischenräume lassen. Die Epidermis der Deckspelze besteht aus langen, starkwandigen, zackig in einander greifenden Zellen, während die zwischenliegenden kreisförmigen Zellen auch wellige Ränder besitzen. Zellen und Haare am Rande der Deckspelze sind denen des Taumellolchs ähnlich.

Über den Nachweis des Taumellolches in Mehlen; von A. L. Winton². Verf. gründet den Nachweis auf die charakteristischen Gewebe der Epidermis der Deckspelze, die Vorspelze und eine zwischen Perisperm und Endosperm liegende Pilzschicht. Kennzeichnend für die Epidermis der Deckspelze sind kurze wellige Zellen und zahlreiche Kreiszellen, die erstere an Größe oft überragen. Der Rand der Deckspelze ist mit lanzettförmigen Haaren besetzt und hat lange, dünnwandige Zellen. Die äußere Epidermis der Vorspelze hat längere wellige Zellen, untermischt mit gepaarten Kurzzellen. Die Kiele der Spelze sind mit steifen, dornartigen, dicken Haaren von 150 μ Länge und weniger besetzt. Die Pilzschicht ist beim europäischen Taumellolch fast immer vorhanden, der amerikanische Lolch muß erst noch darauf untersucht werden. Die Schicht wird nach Behandlung mit Lauge durch Chlorzinkjod hellgelb gefleckt.

Mehl für Diabetiker. M. Mansfeld³ fand in Fromms Konglutinmehl 68,6% Stärke, es ist dieses somit nichts anderes als gewöhnliches Mehl. Ein anderes Mehl für Diabetiker enthielt 58,3% Stärke und war mit einem Teerfarbstoff gelb gefärbt. Ein Zwieback für Diabetiker enthielt 62,1% Stärke.

Über die Anwendung der Hefe bei der Brotbereitung; von A. Sorel⁴. Über die Brotbereitung unter Anwendung von Sauerteig-, Bier- und Getreidehefe stellte Verf. Versuche an. Er kam zu dem Ergebnis, daß bei Verwendung von Sauerteig ein für das Aufgehen des Teigs nicht genügendes Wachstum von Hefezellen stattfindet,

1. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 327. 2. Ebenda I, 325.
3. 16. Jahresber. Unters.-Anst. allg. Österr. Apoth.-Ver. 1903/4, 7.
4. Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Destill.

und daß sie viel Sorgfalt und Mühe erfordert. Bei der Verwendung von Bierhefe ist die Gärung unregelmäßig und die Dichte des Brotes wird wegen der ungenügenden Umwandlung der Stärke und des Klebers ungleich, sodaß sich Höhlungen bilden. Nur die Getreidehefe bei Zusatz von 1% zum Mehl erteilt dem Brot die gewünschten Eigenschaften.

Neue Beiträge zur Bakteriologie der Mehlig- und Sauerteiggärung; von Fr. Levy¹.

Einige Beiträge zur Kenntnis der Mehl-, Teig- und Brotsäuren; von Dombrowsky².

Über den Zustand der Stärke in altbackenem Brote; von E. Roux³. Verf. konnte bei der Untersuchung von frischem und altbackenem (33 und 58 Stunden alten) Brote Amylocellulose qualitativ durch Auflösen des unlöslichen Rückstandes in Kalilauge und Fällen mit Säuren nachweisen. Die quantitative Bestimmung gab jedoch nur geringe Unterschiede zwischen frischem und altbackenem Brote. Aus Verf.s Versuchen geht hervor, daß auf einen verschiedenen Nährwert von frischem und altem Brote nicht geschlossen werden kann. — Um bei der Stärkebestimmung genaue Resultate zu erhalten, muß man auf 150° erhitzen, anderenfalls entzieht sich die Amylocellulose der Bestimmung.

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit im Brot trennt man nach A. Pagniello⁴ von dem gewogenen ganzen Brot möglichst sorgfältig das Weiche von der Rinde, wägt beide Teile für sich und bestimmt dann in guten Durchschnittsproben durch etwa 7stündiges Erwärmen im Trockenschrank bei 105—110° getrennt den Wassergehalt und berechnet daraus den Gesamtgehalt.

Die Aschenbestimmung von Brot und anderen Nahrungsmitteln; von N. Schoorl und J. van Pienbroek⁵. Verf. kam auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Resultat, daß die direkte Aschenbestimmung mit der Leuchtgasflamme fehlerhafte Ergebnisse liefert infolge der Verflüchtigung von Chloriden und der Umsetzung von Chloriden in Sulfate. Die Aschenbestimmung mit Extrahierung der Kohle gibt befriedigende Resultate. Zur genauen Bestimmung der Chloride soll man eine Spiritusflamme benutzen. Verf. empfiehlt, immer mit Schwefelsäure zu veraschen, da die Sulfatasche ohne Schwierigkeit zu bestimmen ist, jedoch ist zu beachten, daß der Glührückstand der Schwefelsäure zu bestimmen und, um die sauren Sulfate in neutrale überzuführen, mit Ammoniumkarbonat bis zum konstanten Gewicht zu glühen ist.

Nachweis von Milch in Milchbrödchen; von Baier⁶. Die Brötchen werden in zerkleinertem Zustande scharf getrocknet und fein gepulvert, das Pulver wird alsdann mit Äther ausgezogen und der Verdampfungsrückstand des Auszuges refraktometrisch unter-

1. Arch. f. Hygiene 1904, 62; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 253. 2. Ebenda 97 und 1905, I, 692. 3. Compt. rend. 1904, 1356. 4. Bull. Chim. Farmac. 1904, 309. 5. Pharm. Weekbl. 1903, 413. 6. Ber. d. Unters.-Amtes d. Landw.-Kammer Brandenburg 1903, 8.

sucht. Man kann dann durch Vergleich der Refraktometerzahlen des aus Weizenmehl und des aus den mit und ohne Milch aus-gezogenen Fettes einen Schluß ziehen, ob Milch zur Herstellung der Brötchen verwendet wurde oder nicht.

Über das Kleberbrot für Diabetiker; von Siegmund Rudich¹.

Über den Alterungsprozeß der Teigwaren; von H. Jaeckle². Verf. fand, daß sowohl bei Wasser- wie bei Eierteigwaren die Jodzahl des Fettes bei zunehmendem Alter steigt, während sie bei der Zersetzung reiner Fette sinkt. Das Ätherextrakt wird geringer bei Wasserteigwaren, bei Eierteigwaren nimmt es unter Umständen, namentlich bei der schnelleren Zersetzung in der wärmeren Jahreszeit, zu. Dagegen sinkt der Gehalt an alkohollöslicher Lecithinphosphorsäure regelmäßig rasch. Dieser Umstand ist von besonderer Bedeutung für die Beurteilung des Eiagehaltes der Eierteigwaren nach Juckenack, da wohl kaum je das Alter der zu beurteilenden Teigwaren mit Sicherheit bekannt ist. Man ist also durch diese Beobachtungen wieder außer stande, den Eiagehalt einer Teigware festzustellen. Verf. deutet allerdings an, daß man vielleicht mit Rücksicht auf die physiologische Bedeutung der organisch gebundenen Phosphorsäure einen bestimmten Gehalt daran fordern könne. Qualitativ läßt sich die Eimasse mittels des Böhmerschen Cholesterinnachweises mit Sicherheit feststellen. Verf. hält den Übergang der Zubereitung von Teigwaren aus dem Haushalte in die Fabrik nicht für einen Fortschritt, weil nach den vorstehenden Gesichtspunkten die Frische der Ware von größter Bedeutung ist.

Zur Beurteilung von Eierteigwaren; von H. Lührig³. Nach Verf. kommen der Gehalt an Mineralstoffen, Gesamtphosphorsäure und Stickstoff in Betracht, weil dieser durch die Verschiedenartigkeit der Rohstoffe zu großen Schwankungen unterworfen ist. Wesentlich dagegen ist der Gehalt an Lecithinphosphorsäure und Ätherextrakt. Zur Bestimmung der letzten beiden Stoffe verfährt Verf. folgendermaßen: In eine dünnwandige, etwa 25—40 g fassende, 10 cm hohe Glasröhre, die am unteren Ende mit Seidengaze und 2—3 Lagen entfettetem Filtrierpapier überbunden wird, bringt man die getrocknete und fein pulverisierte Substanz, bedeckt dieselbe mit Watte und extrahiert in einem geeigneten Extraktionsapparate 12 Stunden mit wasserfreiem Äther und dann 13 Stunden lang mit absolutem Alkohol. Die Zahl der Papierlagen ist so zu bemessen, daß bei flottem Sieden der aus dem Kühler zurücktropfende Alkohol die Substanz stets vollständig überschichtet. Auf diese Weise findet man den Ätherextrakt und die Lecithinphosphorsäure in nur einer Substanzmenge. Verf. fand bei seinen Versuchen einmal mit den Juckenackschen Angaben übereinstimmende Resultate, ein andermal zu niedrige Werte, ohne dafür eine befriedigende Erklärung gefunden zu haben. Aus Verf.s Versuchen geht ferner hervor, daß der von Juckenack angenommene Gehalt der Hühner-eier an Lecithinphosphorsäure nicht zu hoch gegriffen ist. Ferner fand Verf., daß durch Erhitzen auf Temperaturen, die 100° nicht wesentlich übersteigen, der Wert für die Gesamtlecithinphosphorsäure nicht geändert wird, daß aber der ätherlösliche Anteil geringer, der alkohollösliche Teil größer wird. Wird die Temperatur

1. Pharm. Post 1904, 165. 2. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 513. 3. Ebenda I, 141.

aber bis auf 140° C. gesteigert, so sinkt auch der Gehalt an Gesamtlecithinphosphorsäure, wahrscheinlich infolge Zerfalls der Lecithalbumine. Sodann ergab sich noch, daß die Gesamtlecithinphosphorsäure sehr leicht löslich in siedendem Alkohol ist, es ist nur lange Extraktionsdauer, die bei Eierteigwaren notwendig ist, um durch eine Art Verkleisterung und Undurchlässigkeit der Substanz zu erklären. Schließlich bemerkte Verf. in Bezug auf die Färbung der Teigwaren, daß man nicht schlechthin jede nicht deklarierte Färbung als Fälschung auffassen sollte, nur wenn dadurch eine bessere Qualität der Ware vorgetäuscht werden sollte, müsse man auf Grund der Analyse den Grad der Fälschung feststellen.

Die Beurteilung des Gehaltes der Eierteigwaren und eigelhaltigen Nahrungsmittel an Eimasse; von A. Juckenack und R. Pasternack¹. Verff. untersuchten 3 Proben Speise-Eigelb des Handels, sowie Eigelb aus frischen Eiern. In ersteren fanden sie 0,801, 0,843 und 0,782 % gesamte, in Alkohol lösliche Phosphorsäure, in letzterem 0,923 (im Jahre 1899 hatten Verff. im Eigelb weniger frischer Eier 0,823 % gefunden), im Mittel also 0,834 %. Die Gesamtmenge der Phosphorsäure betrug im Speiseeigelb des Handels 1,32, 1,29 und 1,22 %, im Eigelb frischer Eier 1,44, im Eigelb weniger frischer Eier (1899) 1,279, im Mittel 1,31 %. Verff. sind der Ansicht, daß kein Grund vorliegt, eine Änderung in den Unterlagen für die 1899 aufgestellte Tabelle vorzunehmen, da den damals ermittelten Werten 0,823 % und 1,279 % die zuletzt ermittelten Werte 0,834 % und 1,31 % sehr nahe kommen. Jedenfalls ist die früher vorgeschlagene Tabelle zur Berechnung des Eigehaltes den Fabrikanten nicht zum Nachteil gewesen. Die Ermittlung der Zusammensetzung des Eidotters haben Verff. nunmehr folgendermaßen vorgenommen: Die Eigelbmasse wurde mit überschüssigem, reinem gebrannten Gips ausgetrocknet und verrieben und die trockene Masse alsdann zunächst mit Äther und dann mit siedendem Alkohol ausgezogen. Die Phosphorsäurebestimmung wurde in den Extrakten wie früher ausgeführt. Das Gipsverfahren erwies sich auch als zweckmäßig bei der Untersuchung von Eierkognak nach vorsichtiger Verdunstung des Alkohols. — Die Untersuchungen von Jaeckle bedürfen nach Verff.'s Ansicht noch vielseitiger Nachprüfung, da sie mit den bisherigen Erfahrungen der Verff., die eine Abnahme des Lecithingehaltes beim Lagern der Teigwaren nicht beobachten konnten, in Widerspruch stehen, eine solche Abnahme aber auch theoretisch schwierig zu erklären wäre. Gegenüber den Ausführungen von Lührig halten Verff. an der grundsätzlichen Beanstandung künstlicher Färbung der Teigwaren fest.

Untersuchung und Beurteilung der Teigwaren; von R. Sendtner². Verf. ergänzte die Ausführungen von Juckenack und Pasternack (s. oben). An erster Stelle verdient nach Verf. bei der Beurteilung die Höhe der Lecithinphosphorsäure Beachtung, daneben

1. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 94. 2. Ebenda II, 101.

ist die Bestimmung des Ätherextraktes von großer Bedeutung, vielfach wird aber zur richtigen Beurteilung die Heranziehung des Gesamtbildes der Analyse erforderlich sein. Verf. kritisierte ebenfalls die Arbeit von Jaeckle (s. oben) und bemerkte, auch er habe bisher keine Abnahme der Lecithinphosphorsäure beim Lagern von Eierteigwaren beobachten können. Auch Lührig¹ kommt auf Grund seiner Versuche weder in allen Teilen zu einer Bestätigung der Jaeckleschen Angaben, noch vermag er sich den Schlußfolgerungen, soweit sie sich auf die allgemeine Beurteilung der Teigwaren des Handels beziehen, anzuschließen. Lührig ist durch praktische Erfahrungen in der Überzeugung bestärkt, daß die von Juckenack entworfenen Tabellen im großen und ganzen eine durchaus richtige Beurteilung der Eierteigwaren zulassen. Lührig beobachtete bei gelagerten Nudeln eine Abnahme aller Stoffgruppen, so des Ätherextraktes, der Lecithin- und Gesamtposphorsäure und der Stickstoffsubstanz. Doch war der Rückgang an in Alkohol löslicher Phosphorsäure nur verhältnismäßig gering. Bei Eiern, die einer Schimmelbildung und Fäulnis überlassen werden, zeigte sich ein Verlust an Gesamtposphorsäure, sodaß vermutlich Bildung flüchtiger gasförmiger Phosphorverbindungen in Frage kommt. Bei Eierteigwaren, die nach etwa 8wöchentlichem Liegen noch 7 Tage lang feucht gehalten und schimmeln gelassen wurden, fiel die Lecithinphosphorsäure um 50%.

Serum zum Nachweis von Eigelb in Teigwaren erhält man nach D. Ottolenghi² durch Injektion von Hühnereigelb in Kaninchen. Die Reaktion tritt noch mit sehr verdünnten wässrigen Lösungen (1:25000—50000) ein und ist, wenn man nur wenig Serum (0,2 ccm desselben auf 1,5 ccm der Eigelblösung bzw. des Teigextraktes) verwendet, spezifisch für das Eigelb.

Über den Nachweis der künstlichen Färbung in Eierteigwaren; von K. Dannenberg³. Verf. empfiehlt folgende Methode zum Nachweis der Färbung: 30 g der gemahlene Teigwaren werden in einem Erlenmeyer-Kölbchen mit 50 ccm 25%igem Alkohol übergossen und einigemal kräftig geschüttelt. Man läßt dann bei gewöhnlicher Temperatur 6 Stunden absitzen. Ist nun die Alkoholschicht deutlich gelb gefärbt, so liegt unter allen Umständen ein alkohollöslicher Farbzusatz vor, ist die Schicht ungefärbt oder schmutzig grau, so ist ein solcher Zusatz ausgeschlossen. Es empfiehlt sich, stets einen gleichzeitigen Gegenversuch mit reiner ungefärbter Ware von hohem Eigehalt vorzunehmen. Den Nachweis, daß ein ätherlöslicher Farbstoff vorliegt, kann man in der Weise erbringen, daß man die Substanz zunächst mehreremale mit Alkohol und dann mit Äther auszieht. Wird die Substanz durch Alkohol nicht ganz entfärbt, wohl aber durch den Äther, so lag ein ätherlöslicher Farbstoff vor.

1. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 387. 2. Arch. per le Science Medice 1903; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 438. 3. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 585.

Über eine neue Verfälschung von Speiseteig; von S. Grimaldi¹. Verf. stellte fest, daß im Handel ein Bleichen von Speiseteig durch schweflige Säure stattfindet. Eine Bleichflüssigkeit für Teigwaren bestand aus einer Lösung von Natriumsulfit und freiem Schwefeldioxyd im Wasser. Zum Nachweis der Bleichung versetzte Verf. etwa 10 g Teig mit 150–200 ccm 10%iger Salzsäure und 5–6 Stückchen reinem, granuliertem Zink und leitete das entwickelte Gas 2–3 Stunden in basisches Bleiacetat. Ein gewöhnlicher Teig gibt einen schwärzlichen Ring, während bei Gegenwart von schweflicher Säure eine deutliche Schwärzung der Bleiacetatlösung und beim Stehen ein schwarzer Niederschlag entsteht.

Herstellung eisenhaltiger Backwaren. Dem Teige werden vor und nach der Fermentierung Eisensaccharate oder andere Eisen-Kohlehydratverbindungen zugesetzt, worauf der Teig in der üblichen Weise weiter verarbeitet wird. Die Menge der zugesetzten Eisensaccharate ist eine solche, daß der Teig 0,025–0,1% Eisen enthält. Die so erzeugten Backwaren können als Arzneimittel oder als diätetische Genußmittel verwendet werden. D. R. P. 157 307. K. Aufsberg, Wiesbaden.

Kuchenproben, welche im Innern grün gefärbt waren, untersuchte M. Salchow². Verf. erklärte die Färbung damit, daß während des Backprozesses durch Einwirkung von blausäurehaltiger Bittermandelessenz auf die geringe Mengen Eisen enthaltende Mehl sich Berliner Blau gebildet habe. Kontrollversuche im Reagensglase mit denselben ursprünglichen Materialien gelangen immer.

Früchte und Fruchtsäfte.

Beiträge zur Chemie der Obstarten; von K. Windisch und K. Boehm³.

Zur Anatomie des Beerenobstes; von Winton⁴. Verf. beschäftigte sich mit der Anatomie der in Amerika und Europa wildwachsenden und kultivierten Beerenfrüchte und schuf somit Unterlagen für die mikroskopische Untersuchung der Marmeladen.

Die Pektinstoffe und ihre Beziehungen zu den Obstdauerwaren; von Ott⁵. Verf. faßte das für die Obstkonservenbereitung Beachtenswerte in folgendem zusammen: 1. Die unlösliche Pektose, als Ausgangsstoff aller Pektine, wird durch Wärme (Reife) und Säuren (meist in den Früchten schon enthalten) in lösliches Pektin übergeführt. 2. Das Pektin, löslich, nicht gelierend, geht durch Pektase über in die gelierende Pektosin- und Pektinsäure. 3. Durch zu langes Kochen, insbesondere bei zu großer Säuremenge oder Gärung, gehen Pektin- oder Pektosinsäure über in die lösliche, nicht gelierende Metapektinsäure. 4. In überreifen Früchten sind alle Pektine zum größten Teile schon in lösliche Metapektinsäure übergeführt und deshalb erstere zu Gelees nicht mehr verwendbar. Um aber pektinhaltige Früchte, denen Säure mangelt, z. B. Birnen, zu Gelees zu verkochen, muß man etwas Citronensäure hinzugeben und längere Zeit erwärmen vor dem Kochen.

1. Staz. sperim. agrar. Ital. 1904, 374.

2. Pharm.-Ztg. 1904, 250.

3. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 347. 4. Americ. Journ. of Pharm. 1904. 5. Konserven-Ztg. 1903, 371.

Untersuchung getrockneter Aprikosen; von A. Kickton¹. Verf. untersuchte 4 Proben getrockneter Aprikosen, um festzustellen, ob gegenüber frischen Früchten eine Änderung in der Zusammensetzung durch das beim Trocknen stattgehabte Erhitzen eingetreten sei, namentlich in Bezug auf das Verhältnis zwischen direkt reduzierendem Zucker und Saccharose. Aus den Ergebnissen der Untersuchung geht hervor, daß bei allen 4 Proben die Glykose erheblich überwiegt, während bei frischen Früchten nach bekannten Analysen die Saccharose 60% des Gesamtzuckers ausmacht. Es muß durch das Erhitzen eine weitgehende Inversion der Saccharose stattgefunden haben, was auf den hohen Säuregehalt zurückzuführen sein dürfte.

Über das Vorkommen der schwefligen Säure im Dörrobst und einigen anderen Lebensmitteln; von H. Schmidt².

Über die Verwendung der schwefligen Säure als Konservierungsmittel, insbesondere den jetzigen Stand der Beurteilung geschwefelten Dörrobstes; von A. Beythien³.

Herstellung haltbarer, blanker Fruchtsäfte. D. R.-P. 153561. Von B. L. Kühn und E. A. Lentz⁴. Frische, farbige Früchte werden mit oder ohne Kern zerkleinert und bleiben vor dem Abpressen des Saftes 24 Stunden in warmen Räumen gut zugedeckt stehen, damit der Farbstoff extrahiert wird; weiß- oder gelbschalige Früchte können sofort abgepreßt werden. Der abgepreßte Saft wird mittelst Vakuum in einen Sterilisator eingesogen und unter Luftabschluß mittelst Dampfheizung bei 90–95° sterilisiert und keimfrei gemacht, wozu etwa 1 Stunde Zeit erforderlich ist. Der sterilisierte Saft wird durch Filtrieren gereinigt, indem man das Filter an den Sterilisator anschließt und den Saft mittelst des Vakuums durch das Filter saugt. Der filtrierte Saft wird unter Luftabschluß in Versandgefäße abgefüllt.

Österreichische Normen für die Beurteilung von Fruchtsäften und Brauselimonaden. Die K. K. allgemeine Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Wien hat an den »Bund der österr. Fruchtsäfte-Erzeuger und -Händler« nachstehende Normen mitgeteilt, die vorläufig für die Beurteilung von Fruchtsäften und Brauselimonaden aufgestellt sind: 1. Die Färbung von Fruchtsäften mit Teerfarbstoffen ohne Deklaration ist als Fälschung zu betrachten. Das Auffärben von echten Fruchtsäften mit einem anderen intensiv gefärbten Fruchtsaft, z. B. Kirschsaft, Heidelbeersaft, Kermesbeersaft oder mit Cochenille ist auch ohne Deklaration zulässig. 2. Zusatz von Stärkesirup zu Fruchtsaft ohne Deklaration ist als Fälschung anzusehen. 3. Limonadensirupe, die Phantasienamen tragen, sind nur in Bezug auf Gesundheitsschädlichkeit zu beurteilen. 4. Als

1. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 675. 2. Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheits-Amte 1904, 21, 226. 3. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 86. 4. Apoth.-Ztg. 1904, 611.

Himbeer-, Zitronen- und andere Kracherl (desgl. Siphons) bezeichnete moussierende Getränke sind als gefälscht zu betrachten, wenn die Untersuchung den Zusatz eines Teerfarbstoffes ergibt und nicht aus der Deklaration zu entnehmen ist, daß es sich um ein künstlich gefärbtes Getränk handelt. 5. Zusatz von Stärkesirup ohne Deklaration ist auch bei moussierenden Fruchtlimonaden als Fälschung zu betrachten. 6. Bei moussierenden Getränken (Siphon, Kracherl), die die Bezeichnung mit Himbeer-, Zitronen- u. s. w. Geschmack führen, ist Färbung mit Teerfarbstoffen nicht zu beanstanden. 7. Limonaden mit Phantasienamen sind analog wie sub 3 angeführt zu beurteilen¹.

Neue Gesichtspunkte für die indirekte Bestimmung des Extraktgehaltes; von K. Farnsteiner². Die von K. Windisch gearbeitete amtliche Tabelle zur Ermittlung des Extraktgehaltes von Süßweinen wird bei Fruchtsäften auch ganz allgemein zur Extraktbestimmung angewendet, sie gibt aber keine genauen Resultate, da die Tabelle für Zuckerlösungen berechnet ist. Da in Fruchtsäften, namentlich im Citronensaft, noch ganz erhebliche Mengen anderer Substanzen gelöst enthalten sind, so kann zur Ermittlung des Extraktgehaltes diese Tabelle nicht benutzt werden. Die nach der Tabelle durch Rechnung sich ergebenden Extraktgehalte sind bis über 1% höher, als die durch Gewichtsanalyse sich ergebenden. Berücksichtigt man aber die Zusammensetzung des Saftes nach Verfs. Berechnungsweisen, so erhält man Werte für den Extraktgehalt, die denen der Gewichtsanalyse sehr nahe kommen.

Über die Inversion der Saccharose in Sirupen aus sauren Fruchtsäften; von H. Quénilant³. Verf. hat beobachtet, daß die Inversion von Saccharose in sauren Fruchtsäften viel langsamer von statten geht, als in einer einfachen Zuckerlösung, welche Weinsäure in dem gleichen oder in geringerem Verhältnis enthält als die Fruchtsäfte unter sonst gleichen Bedingungen. Verf. glaubt, dieses verschiedene Verhalten der sauren Fruchtsirupe gegenüber dem Weinsäuresirup auf die Gegenwart von Eiweißstoffen zurückführen zu sollen, welche die Inversion verzögern. Nach einer Mitteilung von Harlay wird z. B. die invertierende Wirkung der Salzsäure auf Saccharose durch einen Zusatz von Fibrin wesentlich beeinträchtigt.

Untersuchung und Beurteilung von Fruchtsäften; von A. Juckmack und R. Pasternack⁴.

Zusammensetzung des Apfelsinensaftes; von K. Farnsteiner und W. Stüber⁵. Die Verf. stellten Apfelsinensaft aus den von Schalen, dem anhaftenden schwammigen Gewebe, sowie von den Kernen befreiten Früchten durch Auspressen mittels einer Differenzialhebelpresse dar. Die Säfte wurden durch Zusatz von

1. Ztschr. f. gesamte Kohlensäure-Industrie 1904, 448. 2. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 598. 3. Journ. d. Pharm. et de Chim. 1904, II, 407. 4. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 10. 5. Ebenda 608.

0,03 % Salicylsäure, gelöst in wenig Alkohol, konserviert; Probe I wurde zuvor vergoren. Die zugesetzte Salicylsäuremenge genügte zur Konservierung der Proben I und Ia, dagegen erwiesen sich die Proben II und III bei Aufbewahrung in nur teilweise gefüllten Gefäßen nicht als ausreichend konserviert. Die Ergebnisse der Untersuchung der Säfte sind in der folgenden Zusammenstellung enthalten:

Gramm in 100 ccm	Oktober 1903		Februar 1904	
	Unvergoren I.	Vergoren Ia.	Valencia- früchte II.	Messina- früchte III.
Spez. Gew. bei 15° C.	1,0429	1,0084	1,0464	1,0451
Spez. Gew. des entgeisteten Saftes	1,0454	1,0159	1,0466	1,0455
Extrakt (gewichtsanalyt. 2 $\frac{1}{2}$ Std. im Wassertrockenschrank) . .	10,73	3,55	10,92	10,85
Zitronensäure, wasserfrei. . . .	1,19	1,25	1,79	1,47
Gesamtzucker nach Inversion als Invertzucker	8,26	0,88	7,65	7,86
Mineralstoffe	0,41	0,42	0,52	0,50
Mineralstoffe und an diese gebun- dene Zitronensäure	0,59	0,61	0,76	0,71
Alkalinität der Mineralstoffe (Ku- bikzentimeter N.-Säure)	5,40	5,62	7,20	6,40
Stickstoff	0,064	0,058	0,099	0,075
Phosphorsäure	—	0,026	0,027	0,042
Alkohol	1,44 ¹	4,29	—	—
Extraktrest, ausgedrückt als Zucker nach Abzug von				
a) Zitronensäure (C ₆ H ₈ O ₇) u. Zucker	1,64	1,82	1,75	1,86
b) Zitronensäure (C ₆ H ₈ O ₇), Zucker, Mineralstoffen und an letzteren gebundener Zitronensäure . .	1,05	1,21	1,00	0,95
Polarisation im 200 mm-Rohr				
direkt	—	—	—0,11	+2,45
nach der Inversion	—	—	—3,16	—3,66

Zur Beurteilung von Himbeersirup machte F. Evers² Mitteilungen. Während nach der Arbeit von Spaeth³ von einem reinen Himbeersirup ein Aschengehalt von mindestens 0,2% und eine Alkalität der Asche von mindestens 2 ccm Normalsäure verlangt werden soll, machte Verf. die Beobachtung, daß auch Sirupe, deren Reinheit ihm glaubhaft versichert worden war, diesen Forderungen nicht entsprachen. Dadurch wurde er zu einer Nachprüfung der Verhältnisse an selbst gepreßten Himbeersäften veranlaßt, die er mit 16 verschiedenen Himbeersorten aus verschiedenen Gegenden anstellte, und fand den Aschengehalt zwischen 0,39 bis 0,53% und Alkalität zwischen 1,9 bis 2,8 ccm Normalsäure, in den ungezuckerten Säften. Da nun der Himbeersaft im Verhältnis 7 : 13 mit Zucker zu Sirup verkocht wird, so würde hiernach der Aschengehalt der Sirupe 0,14 bis 0,19%, die Alka-

1. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, 608.

2. Ztschr. f. öffentl. Chem. 1904, 819.

3. dies. Bericht 1901, 548.

lität 0,7 bis 1,0 ccm Normalsäure betragen. Diese Zahlen weichen so sehr von den Spaeth'schen Werten ab, daß dessen Grenzzahlen, obwohl sie schon von mehreren Seiten für richtig anerkannt worden sind, erneut nachzuprüfen waren. Ganz ähnliche Werte erhielt Verf. bei garantiert reinen Säften des Handels. Weiterhin machte Verf. noch darauf aufmerksam, daß die Art des verwendeten Zuckers sowohl auf Aschengehalt wie auf Alkalität nicht ohne Einfluß ist, da häufig ein gewisser Aschengehalt und mitunter auch eine Alkalität der Zuckerasche, insbesondere bei Kristall-Raffinade, zu beobachten ist. Aber auch der Zusatz von Kirschsaft zum Himbeersaft vermag den Aschengehalt und besonders die Alkalität wesentlich zu erhöhen.

Über die Untersuchung und Beurteilung von Himbeersirup; von E. Spaeth¹, sowie von A. Beythien² und A. Juckenack und R. Pasternack³. Die genannten Autoren beschäftigten sich mit den Angaben Evers (s. oben). Sie wiesen alle darauf hin, daß sämtliche anderen Forscher mit den Spaeth'schen Ergebnissen übereinstimmende Werte erhalten haben, und daß in allen Fällen, wo nach der Analyse Wässerung des Saftes angenommen werden mußte, eine solche zugestanden worden ist. Spaeth kann aus diesem Grunde einer Änderung der von ihm angegebenen Grenzzahlen nicht zustimmen. Es ist auffällig, daß das von Evers gefundene Verhältnis von Asche zu ihrer Alkalität so vollkommen anders ist, als das sonst gefundene. Beythien zeigte, daß nach der Zusammensetzung der Asche ihre Alkalität nicht so niedrig sein kann, daß sie mindestens 8,7 mal so hoch wie der Aschengehalt sein muß. Auch Juckenack und Pasternack bestätigten, daß das Verhältnis gewöhnlich zu 1 : 10 gefunden wird. Beythien vermutete, daß die abnormen Resultate von Evers auf die Ausführung der Bestimmungen mit stark schwefelhaltigem Leuchtgas zurückzuführen seien. Auch der von manchen Fabrikanten erhobene Einwand, der analytisch festgestellte Wasserzusatz beruhe auf Verarbeitung beregneter Beeren, ist nach Beythien nicht stichhaltig. Bei einem Versuche, der allerdings nicht den natürlichen Verhältnissen entsprach, hatten die Beeren 10% Wasser aufgenommen und die Analysenwerte entsprachen dieser Wasseraufnahme. Ein gefundener höherer Wasserzusatz kann also auf diese Weise nicht erklärt werden. Beythien faßte seine Ansicht dahin zusammen, daß bis zur Klarstellung der Frage, wie Evers zu seinen abnormen Werten gekommen ist, und bis zur einwandfreien Bestätigung der Eversschen Befunde von anderer Seite, kein Anlaß bestehe, die bisherige Grundlage der Beurteilung aufzugeben. Auch Juckenack und Pasternack sprachen sich auf Grund eines reichen Analysenmaterials dahin aus, daß den Untersuchungen von Spaeth nicht »ganz abnorme Himbeersäfte zu grunde gelegen haben«, sondern daß die Spaethschen Beobach-

1. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 588.

2. ebenda 544.

3. ebenda II, 548.

tungen durchaus nicht »haltlos« und die Eversschen Befunde nicht verständlich seien. In ganz ähnlicher Weise äußerte sich auch E. Lepère¹. Er erklärte im Gegensatz zu Evers, daß nach seinen Erfahrungen Himbeersirupe, die den Spaeth'schen Anforderungen genügen, im Handel die Regel bilden, und daß überall, wo auf Grund derselben eine Beanstandung ausgesprochen worden sei, entweder von dem Fabrikanten der Wasserzusatz oder Nachpresseverwendung zugestanden worden sei oder der Saft überhaupt nicht unter der Deklaration »garantiert rein« in den Handel gekommen sei. Nur bezüglich des Aschegehaltes müsse zugegeben werden, daß die Spaethsche Grenzzahl etwas hoch gegriffen sei, und daß dabei Unterschreitungen vorkommen könnten, was auch schon aus den Spaethschen Zahlen hervorgehe. In solchen Fällen müsse man den Extraktgehalt und das Gesamtbild der Analyse zur Beurteilung mit heranziehen. Auch H. Matthes, Fr. Müller und O. Rammstert² konnten ebenfalls die Angaben von Spaeth und Juckenack nur bestätigen. Die von Evers gefundenen abnormen Werte glauben Verf. nicht durch großen Schwefelgehalt des Leuchtgases vollständig erklären zu können.

Zur Kenntnis und Beurteilung des Himbeersaftes; von H. Lührig. Verf. wendet sich ebenfalls gegen die Ausführungen von Evers. Eine Zusammenstellung der von Lührig, Spaeth, Beythien und Evers gefundenen Zahlen ergibt folgendes:

	Extrakt, analytisch bestimmt	Äpfel- säure	Asche	Alkalinität der Asche (= cem N.-Säure)	Angenommener Gehalt an Kaliumkarbonat	
					berechnet aus der Ge- samtalkali- nität g	entsprech. Prozent der Mineral- stoffe
	%	%	%			
Spaeth	4,27	1,84	0,5147	6,64	0,4589	89,1
Beythien	—	2,10	0,6290	6,75	0,4665	74,0
Lührig	5,11	1,90	0,5668	7,18	0,4963	87,6
Evers	3,60	—	0,4423	2,37	0,1633	37,0

Berechnet man die gesamte Alkalinität der Einfachheit halber als Kaliumkarbonat und ermittelt den prozentischen Anteil des letzteren in den Mineralstoffen, so ergeben sich die Werte der letzten Spalte vorstehender Tabelle. Man erkennt sofort den wesentlichen Unterschied. Bei der Bestimmung der Mineralstoffe, sowohl im Rohsaft, als auch im Sirup sind hohe Temperaturen sorgsam zu vermeiden, weil diese stets zu mitunter wesentlichen Verlusten führen. Alle Vorsichtsmaßregeln, die K. Windisch in seinem bekannten Werke für die Behandlung des Weinextraktes beim Veraschen desselben anführt, können auf die gleich oder ähnlich liegenden Verhältnisse des Himbeersaftes übertragen werden. Verf. führt die Aschenbestimmungen derartig aus, daß die Platinschalen auf eine schräg liegende größere Asbestplatte, in deren

1. Ztschr. f. öffentl. Chem. 1904, 406.

2. ebenda 480.

3. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 657.

Mitte ein kreisrundes Loch eingeschnitten ist, gesetzt werden, worauf vorsichtig erhitzt wird. Bei Anwendung dieses Verfahrens wird die Gefahr der ungünstigen Beeinflussung der Alkalinität durch den Schwefelsäuregehalt der Verbrennungsgase, wenn nicht vollständig vermieden, so doch auf ein Minimum herabgedrückt.

Zur Prüfung von Johannisbeersaft. Bei der Extraktbestimmung im Johannisbeersafts führte die Benutzung der von J. J. Hofman¹ aufgestellten, unten angeführten Tabelle zum schnelleren Ziele, als die direkte Bestimmung durch Austrocknen im Trockenschranke.

Extraktgehalt	Spez. Gewicht bei		
	10°	15°	20° C.
12	1,055	1,054	1,053
11	1,049	1,048	1,047
10	1,044	1,043	1,042
9	1,040	1,039	1,038
8	1,035	1,034	1,034
7	1,031	1,030	1,029
6	1,027	1,027	1,026
5	1,022	1,021	1,021
4	1,018	1,017	1,017

Verf. machte außerdem noch folgende Angaben: Der Aschengehalt eines 10% Extrakt enthaltenden Saftes beträgt gewöhnlich 0,35 bis 0,4%. Die Bestimmung des Säuregehaltes erfordert für 10 ccm Saft 32 bis 36 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Alkali. Als Konservierungsmittel wurden gefunden: Salicylsäure bis $\frac{1}{2}$ g auf 1 Liter, schweflige Säure in Folge Zusatzes einer Lösung derselben (als Calciumbisulfit und andere Sulfit), ferner Formaldehyd, Natriumfluorid, Natriumperoxyd.

Mitteilungen über Zitronensaft. Für die Beurteilung eines wirklichen gepreßten Zitronensaftes gibt die Zitronensaftpresserei von Hensel und Prinke² folgendes an: 1. ein reiner, konservierter, aus reifen, frischen Früchten gepreßter Saft hat nicht unter 5,2 und nicht über 7,6% Säuregehalt. 2. 100 g Naturzitronensaft müssen durch 16 g Salmiakgeist vollkommen rotbraun gefärbt werden. 3. Durch einen Tropfen Chlorbaryumlösung wird reiner Zitronensaft nicht getrübt. 4. Werden 100 g Zitronensaft mit 40 g Alkohol überschichtet, so tritt infolge der vorhandenen Pektinstoffe eine weiße Zone ein. 5. Die Farbe eines reinen gepreßten Zitronensaftes ist niemals weiß oder schwach gelblich, sondern stark grünlich-gelb und dunkelt nach.

Unterscheidung von künstlichem und natürlichem Zitronensaft. Zu den Ausführungen von Hensel und Prinke (s. oben) bemerkte W. Leske³, daß die Säureangaben stimmen. Ein Zitronensaft in angegebener Weise mit Salmiakgeist geprüft, färbt auch dann noch rotbraun, wenn diesem 10% und mehr wässrige Zitronensäurelösung zugesetzt worden sind. Ein solcher »gestreckter« Zitronen-

1. Pharm. Weekbl. 1904, 854.
Ind. 1904, 47.

2. Ztschr. f. d. ges. Kohlensäure-
3. Pharm. Ztg. 1904, 177.

saft trübt sich auch dann nicht durch Zugabe eines Tropfens Chlorbaryum, wenn zu der beigegebenen wässerigen Zitronensäurelösung absolut schwefelsäurefreie kristallisierte Zitronensäure verwendet worden ist. Eine weiße Zone wird sich bei 40 g Alkoholzusatz auf 100 g Saft auch dann zeigen, wenn wässrige Zitronensäurelösung in nicht zu großer Menge zugesetzt worden ist. Die Farbe des Zitronensaftes ist nur bei Pressung von unreifen Früchten »grünlichgelb«, reife Früchte geben stets einen mehr oder weniger gelben Saft. Es ist also noch immer möglich, daß die wissenschaftlichen Winke von Hensel und Prinke zur Prüfung auf die Reinheit des Zitronensaftes versagen, d. h. über eine Beimischung von Kunstsaft hinwegtäuschen können.

Mittel zur Herstellung und Verbesserung von Limonaden, Fruchtsäften u. s. w. untersuchte B. Haas¹. *Citronade*, eine Flüssigkeit zur einfachen und raschen Bereitung von Limonade, erwies sich als 26,3%ige Lösung von Citronensäure, der eine geringe Spur Citronenöl zugesetzt war. — Ein als *Himbeer-Limonade-Sirup-Essenz* oder *Himbeerbasis* bezeichnetes Erzeugnis war ein Himbeertresterdestillat, dem der charakteristische Geruch und Geschmack der Himbeeren völlig mangelte. — Ein *Konservierungsmittel für Himbeersaft* bestand aus einer wässerigen Lösung von Ameisensäure, Ammoniumformiat und Tannin. — *Fruktol* zur Konservierung von Fruchtsäften u. s. w. ist eine rosenrote Flüssigkeit, die 14—15% Ameisensäure enthält.

Untersuchung und Beurteilung der Marmeladen, Frucht- und Gelees und ähnlicher Erzeugnisse der Obstverwertungsindustrie; von A. Juckenack und H. Prause².

Über die Marmeladenindustrie; von Eduard Hotter³. Nach Beschaffenheit, Aussehen und Geschmack dürfte den englischen Obstkonserven noch immer vor allen anderen Produkten der Vorzug zu geben sein. Von 61 Proben waren 14 (23%) mit dextrinhaltigem Kapillärsirup hergestellt, darunter befanden sich auch englische Konserven. Der Wassergehalt der Marmeladen schwankte zwischen 14 und 78%, betrug meist 25—80%. Der zuletzt genannte Gehalt an Wasser sollte nicht überschritten werden, sonst sind die Waren als minderwertig anzusehen. Die größte Menge der unlöslichen Fruchtbestandteile fand Verf. im Zwetschenmuse mit 8%, dann in den mit viel Kernen durchsetzten Beerenkonserven, wie Brombeer- und Himbeergelee. Der Extraktgehalt bewegte sich zwischen 41 und 80% (Mittel 68%), die Aschenmengen zwischen 0,22 und 0,67% (Mittel 0,47%). Zur Betriebskontrolle empfiehlt sich die Bestimmung des Extraktgehaltes. Zu diesem Zwecke füllt man 80—100 g der Obstkonserven mit Wasser zum Liter auf, filtriert die Lösung und spindelt mit einem Saccharometer.

Mitteilung über die Analyse von Marmeladen; von R. Roß⁴. Verf. ist der Ansicht, daß die Menge der Rohfaser über Verfälschungen der Marmeladen Aufschluß geben könne. Verf. verfuhr zur Bestimmung der Rohfaser in der Weise, daß er zunächst 100 g Marmelade mit 500 ccm Wasser eine Stunde kochte, durch Leinen

1. Ber. d. k. k. landw. Vers.-Stat. Wien 1904, 48.

2. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 26.

3. Zeitschr. Österr. landw. Vers.-Wes. 1904, 689.

4. Analyst 1904, 142—144.

filtrierte und mit 250 ccm Wasser nachwusch. Bei Kernobst wurden dann die Kerne sorgfältig entfernt und der Rückstand 24 Stunden im Wassertrockenschrank getrocknet. In der trockenen Substanz wurde in üblicher Weise die Rohfaserbestimmung ausgeführt. Verf. fand bei Marmeladen aus Äpfeln 9,4—14 %, Rüben 13,4—16 %, Kernobst 10,8—16 %, Himbeeren 44—68 %, Pflaumen 12,5 %, Brombeeren 33,0 %, Johannisbeeren 33—36,9 %, Stachelbeeren 54 %, Aprikosen 20,8—28 %, Erdbeeren 40,3—45 %, Zwetschen 8,3—10,4 %, Kirschen 19—24 %. Da praktisch als Zusatz nur Äpfel, vielleicht noch Rüben in Betracht kommen, so drückt sich bei der Mehrzahl der Früchte ein derartiger Zusatz durch eine Erniedrigung des Gehaltes des in Wasser unlöslichen Teils an Holzfasern aus.

Über den Nachweis von Benzoësäure in Marmeladen und Gelees; von A. E. Leach¹. Bei Anwesenheit von Teerfarbstoffen ist der gewöhnliche Nachweis der Benzoësäure, in Marmeladen und Gelees — Zerlegung des Ätherextraktes mit Ammoniak und Reaktion mit Eisenchlorid — nicht anwendbar. In solchen Fällen empfiehlt Verf. folgende Verfahren anzuwenden: Die angesäuerte Probe wird mit Äther extrahiert und der Ätherextrakt nach dem Übersättigen mit Ammoniak auf einem großen Uhrglase zur Trockne verdampft. Letzteres wird alsdann mit einem gleich großen Uhrglase bedeckt, und zwischen beide ein Stück Filtrierpapier eingelegt; die Uhrgläser werden mit einer Klemme zusammengehalten. Durch Erhitzen des unteren Uhrglases auf dem Sandbade oder auf kleiner Flamme sublimiert die Benzoësäure an das obere Glas und kann dann in üblicher Weise nachgewiesen werden.

Marmeladen. Eine als *Frugalin* bezeichnete Marmelade bestand nach A. Beythien, H. Hempel und P. Bohrisch² aus einem künstlich gefärbtem Gemisch von Feigen, Rohrzucker und Stärkesyrup — Eine Honig-Frucht-Marmelade *Melpom*, die aus Honig und amerikanischem Dörrobst hergestellt war, enthielt 0,006 % dem Ausgangsmaterial entstammenden Schwefeldioxydes.

Zucker, Honig und andere Süßstoffe.

Über die Entfärbung dünner Säfte zur Polarisation; von L. Nowakowski³.

Trockene Klärung für die optische Zuckeranalyse; von W. D. Horne⁴. Um den Fehler bei der polarimetrischen Rohzuckerbestimmung, der bei der Klärung mit Bleiessig durch das Volumen des Niederschlages verursacht wird, zum großen Teil zu vermeiden, wendete Verf. eine »trockene Klärung« an, d. h. er versetzte die auf das vorgeschriebene Volumen aufgefüllte Zuckerlösung mit kleinen Mengen gepulverten wasserfreien basischen Bleiacetats, bis die Unreinigkeiten beinahe alle niedergeschlagen waren.

1. State Board of Health of Massach. 34. Jahresber. 1903, 486.

2. Ber. d. Unters.-Amtes Dresden 1903, 17.

3. Deutsche Zuckerindustrie 1904, 582; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 176.

4. Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, 186.

Sollen die durch Bleiessig in Zuckerlösungen erzeugten Niederschläge in Rechnung gezogen werden?; von O. Molenda¹. Verf. wendet sich gegen die Ansicht Gonnermanns², daß ein beim Vermischen zweier Flüssigkeiten entstehender Niederschlag die Summe der Volumina beider Lösungen nicht verändert und demnach in durch Bleiessig geklärten Zuckerlösungen der Bleiessigniederschlag keinen Einfluß auf das Resultat ausübe. Verf. ist der Ansicht, daß, wenn in einer bestimmten Flüssigkeit ein Niederschlag erzeugt wird und das Volumen dasselbe bleibt, so ist das Volumen der Flüssigkeit um das Volumen des Niederschlages vermindert. Verf. fand aber, daß Bleiessigniederschläge keinen Einfluß auf die Polarisation ausüben, ging jedoch auf die Frage, wodurch dieser Einfluß paralysiert wird, nicht näher ein.

Zur Bestimmung des Hundertpunktes der Ventzeschen Skala von Saccharimetern; von Otto Schönrock³.

Analyse eines Gemisches von Saccharose, Glykose und Fruktose; von E. Remy⁴. Verf. machte darauf aufmerksam, daß bei der Benutzung der Clergetschen Formel für die Analyse eines Gemisches der drei Zuckerarten das Drehungsvermögen der Lävulose in saurerer Lösung eingesetzt werden müsse, weil die Lävulose in saurerer Lösung nicht dasselbe Drehungsvermögen besitzt, wie in wässriger Lösung und die Clergetsche Formel auf die Unveränderlichkeit der Drehung von Glykose und Lävulose vor und nach der Inversion gegründet ist. Der Fehler, der in die Rechnung gerät, wenn dies nicht berücksichtigt wird, wird bei großen Mengen Lävulose beträchtlich: Bei einem Gemisch von 50 % Saccharose, 25 % Glykose und 25 % Lävulose würde man 51,65 % Saccharose finden. Verf. entwickelte eine Formel für die Berechnung unter Berücksichtigung der veränderlichen Drehung der Lävulose, betonte die Notwendigkeit, bei den Ablesungen vor und nach der Inversion genau die gleichen Temperaturgrade innezuhalten und stellte in einer Tabelle die in die Rechnung einzusetzenden Faktoren für verschiedene Temperaturen zusammen.

Über die Bestimmung von Saccharose und Raffinose in Gegenwart von Dextrose und Invertzucker; von J. Fogelberg⁵. Verf. hat die Methode von Grzybowski⁶ einer Nachprüfung unterzogen⁷ und gefunden, daß dieselbe mit zahlreichen Fehlerquellen behaftet ist. Verf. empfiehlt nun folgende Arbeitsweise, welche auch noch den Vorzug hat, daß nur zwei Polarisierungen notwendig sind. Man bringt von dem zu untersuchenden Körper je nach dessen Beschaffenheit das doppelte, ganze oder halbe Normalgewicht und 6—12 g Baryumhydroxyd in einen 100 cc Kolben und füllt bis zu $\frac{2}{3}$ mit destilliertem Wasser. Hierauf erwärmt man 10—15 Minuten unter

1. Deutsche Zuckerind. 1904, 192.

2. Dies. Ber. 1903, 570.

3. Ztschr. Ver. Deutsch. Zucker-Ind. 1904 (N. F.), 521; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 293.

4. Bull. Assoc. Chim. Sucr. et.

Destill. 1904, 1002, d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 556.

5. Deutsche Zucker-Ind. 1904, 761.

6. Dies. Bericht 1903, 571.

7. Deutsche Zucker-Ind. 1904, 490.

häufigem Umschütteln im Wasserbade auf etwa 90°. Ist Invertzucker oder Glykose zugegen, so wird dieser zerstört und die Flüssigkeit färbt sich braun bis schwarz. Nach dem Abkühlen wird bis zur deutlich sauren Reaktion mit Essigsäure versetzt und dann mit Chlorwasser bis zur Marke aufgefüllt. Entfärbt sich hierbei die Lösung genügend, so polarisiert man direkt, anderenfalls bringt man 50 ccm in einen 100 ccm-Kolben, füllt mit Chlorwasser, dem man einen Tropfen Thonerdehydrat zusetzt, bis zur Marke auf und polarisiert. — Für die Inversionspolarisation werden 50 ccm der obigen Lösung mit 5 ccm Salzsäure nach Herzfeld invertiert, worauf man entweder mit Chlorwasser, wenn die Lösung noch dunkel ist, oder mit Wasser auffüllt, filtriert und polarisiert. Aus den gefundenen Polarisationswerten berechnet sich der Gehalt an Zucker und Raffinose dann nach den bekannten Formeln: $Z = \frac{0,5124 \cdot P - J}{8,839}$ und

$$R = \frac{P - Z}{1,852}.$$

Auf den Zinngehalt des echten Demerarazuckers wies Herzfeld¹ hin. In Guyana wird immer noch Zinnchlorid zur Aufbesserung der Färbung des Zuckers verwendet, trotzdem die Giftigkeit auch dort bekannt und offiziell vor ihr gewarnt worden ist. Drei durch Vertrauenspersonen an Ort und Stelle angekaufte Sorten Zucker und ein Konsum-Sirup enthielten 0,0014 bis 0,01 bis 0,0112 bzw. 0,042 % Zinnchlorid.

Die Jamaikazucker sind nach Cousin² zu Obstkonserven unbrauchbar, weil auch die besten Sorten große Mengen von Torulahefen von großem Gärvermögen selbst in stark konzentrierten Lösungen enthalten. Es werden als Schutzmittel schweflige Säure oder Calciumbisulfatlösung von 1,068 spez. Gew. in 0,5 %ig. Zusatz empfohlen, was natürlich vom nahrungsmittel-chemischen Standpunkt aus beanstandet werden müßte.

Analyse einer Probe von Ahornzucker; von Buisson³. Die Probe, welche Verf. untersuchte, war goldgelb gefärbt, von eigentümlichem Zucker-geschmack und schwachem Honiggeruch. Die Analyse ergab 85,4 % Saccharose nach Clerget, 5,09 % reduzierenden Zucker, 0,75 % lösliche Asche, 0,01 % unlösliche Asche, 8,75 % Wasser und organische Substanz. Der reduzierende Zucker schien etwas mehr Glykose als Fruktose zu enthalten, sein Drehungsvermögen war $\alpha_D = -20,62^\circ$.

Die chemische Zusammensetzung von Ahornsirup und Ahornzucker. Untersuchungsverfahren und Nachweis von Verfälschungen; von J. Hortvet⁴.

Aschenbestimmung mit Hilfe von Oxalsäure. Nach E. Wüthrich⁵ verdient die Aschenbestimmung mit Hilfe von Oxalsäure vor der zeitraubenden Karbonat- bzw. Sulfatmethode den Vorzug. Es wurde z. B. ein gut gemengtes Gemisch von 2 g Melasse mit 10 g reiner, gut pulverisierter Oxalsäure in einem großen Platintiegel langsam über einem Spiritusflämmchen (in einem Abstände von 1,5—2 cm von diesem) verbrannt. Erst als die stark aufgeblasene

1. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 71. 2. Ebenda 304. 3. Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1904, 483; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 496. 4. Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, 1523; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 495. 5. Pharm. Weekbl. 1904, 1213.

Masse schwarz und ziemlich trocken geworden war, wurde mit möglichst großer Flamme bis zur schwachen Rotglut erhitzt. Die relativ große Menge Kohle verbrannte schnell zu einer voluminösen Asche, die nicht erst umständlich, wie bei der Karbonatmethode, behandelt werden mußte. Nach dem Verbrennen wurde abgekühlt, die Asche mit Ammoniumkarbonat befeuchtet, das Übermaß von Ammoniumkarbonat durch Erwärmen auf etwa 150° ausgetrieben, abgekühlt und gewogen.

Beiträge zur Untersuchung der Stärkesirupe; von A. Rössing¹. Verf. teilte zunächst die Ergebnisse der Untersuchung einiger möglichst reinen Dextrinsorten mit. Er bestimmte das Reduktionsvermögen zunächst direkt, und dann nach Behandlung mit kalt gesättigtem Barytwasser und fand hierbei im Gegensatz zur Glykose keine Veränderung. Das Verfahren zur Bestimmung des Gesamtdextrins gemäß den Vorschriften der »Vereinbarungen« erwies sich als unzulänglich; Verf. änderte es dahin ab, daß er 50 ccm Dextrinlösung mit 50 ccm Wasser und 15 ccm rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) 2 Stunden im siedenden Wasser erhitzte und wie gewöhnlich weiter behandelte. Sämtliche untersuchten Dextrinsorten ergaben so übereinstimmende Werte und zwar fast genau 100 %, wenn zur Untersuchung der Dextrose in Dextrin an Stelle des theoretischen Faktors 0,9 die Zahl 0,93 angewandt wurde. Die Inversion wird nämlich selbst in verdünnten Lösungen infolge Bildung von Reversionsprodukten niemals eine vollständige sein, daher gibt der Faktor 0,93 richtigere Werte. Zur Untersuchung der Stärkesirupe schlug Verf. im weiteren folgendes Verfahren vor:

1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes mittels des Pyknometers.
2. Der Gehalt des Wassers wird aus den nach dem spezifischen Gewichte gefundenen Graden Brix entnommen.
3. Bestimmung der Ache in 10 g.
4. Bestimmung des direkten Reduktionsvermögens auf Glykose berechnet in 0,25 g Substanz.
5. Bestimmung des Reduktionsvermögens nach Behandlung mit Barytwasser auf Glykose berechnet. 50 ccm der Lösung 50:1000 werden mit 100 ccm kaltgesättigten Barytwassers versetzt, auf 200 ccm aufgefüllt, durchgeschüttelt und 2 Tage stehen gelassen. 100 ccm davon werden alsdann mit Natriumkarbonatlösung gefällt, auf 200 ccm aufgefüllt und filtriert; in 25 bzw. 50 ccm der Lösung wird das Reduktionsvermögen festgestellt.
6. Bestimmung des Reduktionsvermögens nach der Inversion auf Glykose berechnet. Da die Differenz der bei 4 und 5 gefundenen Prozente Glykose (= Reduktionsverminderung r) nur dem Einflusse des Barytwassers auf die Glykose des Stärkesirups entspricht und da die Reduktionsverminderung für reine Glykose früher zu 11,7 % bestimmt wurde, so ergibt sich die vorhandene Glykose D aus der Reduktionsverminderung nach der Formel $D = \frac{100 \cdot r}{11,7}$. Die bei 6 gefundene Glykosemenge vermindert nur die nach obiger Formel berechnete und ergibt, mit 0,93

1. Ztschr. f. öffentl. Chem. 1904, 1.

multipliziert, die Menge des vorhandenen Dextrins. Auch für Stärkezucker ist die Methode anwendbar.

Zur Kenntnis der im Koniferenhonig vorkommenden Dextrine; von A. Hilger¹. Verf. hat eingehende Untersuchungen über die im Koniferenhonig vorkommenden Dextrine angestellt, welche zu folgenden Ergebnissen führten: Ein normaler Bestandteil der Honige, sowohl des Blütenhonigs als auch des Koniferenhonigs, ist die Apfelsäure. Die Dextrine des Koniferenhonigs lassen sich durch Fällungen mit Mischungen von Methyl- und Äthylalkohol als einheitlicher Körper darstellen. Dieselben sind als Übergangsstadien von Stärke zu Zucker zu betrachten und zwar als einheitliche Körper vom Charakter der Achroodextrine. Jeder Koniferenhonig enthält ein ihm eigentümliches Dextrin von konstanter spezifischer Drehung. Es wurden aus 4 typischen Koniferenhonigen je ein Dextrin mit folgenden spezifischen Drehungsvermögen isoliert (α_D): $+157^\circ$, $+131,28^\circ$, $+125,59^\circ$ und $+119,9^\circ$. Das erste der Dextrine zeigt typischen Dextrincharakter, besitzt die empirische Formel ($C_6H_{10}O_5$) und ist gegen schwächere Säuren sehr beständig, wird aber durch Salzsäure vollständig invertiert; die übrigen Dextrine stehen dem Zucker näher und werden durch schwächere Säuren leichter hydrolysiert. Alle vier Dextrine reduzieren Fehlingsche und Ostesche Lösung sowie Soldainis Reagens nicht; erst nach einigem Kochen tritt durch das Alkali Hydrolyse und infolgedessen Abscheidung von Kupferoxydul ein. Auf Barfoeds Reagens wirken sie auch nach langem Kochen nicht ein. Die Honigdextrine geben Osazone. Das Dextrin mit $\alpha_D + 157^\circ$ wird von kräftig wirkenden Gärungsorganismen nicht unter Gasentwicklung angegriffen, wohl aber die übrigen Dextrine, jedoch gehören letztere zu den schwer vergärbaren Substanzen.

Zum Nachweise des Saccharins in Getränken verfährt man nach Villiers, M. de la Source, Roques und Fayolle² folgendermaßen: Die eventuell von Alkohol befreite Flüssigkeit wird, wenn sie nicht schwach sauer ist, mit Essigsäure angesäuert und mit einem Überschuß von Bleiacetat gefällt. Der Überschuß an letzterem wird durch Schwefelsäure, Sulfate oder Phosphate beseitigt. Das Filtrat wird dreimal mit Benzol ausgeschüttelt, das Benzol zum Teil verdunstet und mit Eisenchlorid auf Salicylsäure geprüft. Ohne das Eisensalz zu entfernen verdunstet man das Benzol vollständig, säuert die wässrige Lösung mit 10 ccm 10-%iger Schwefelsäure an und oxydiert auf dem Wasserbade mit Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rötung, wodurch alle Körper vom Typus der Salicylsäure zerstört werden. Alsdann wird die Flüssigkeit wiederum mit Benzol ausgeschüttelt, das Benzol verdunstet, der Rückstand mit 2 ccm Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit auf den Geschmack geprüft. Verrät ein süßer Geschmack die Anwesenheit von Saccharin, so bringt man die Flüssig-

1. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 110.

2. Rev. génér. chim. pure et appl. 1904, 144.

keit in ein Reagensglas, spült die Schale mit 2 ccm einer 10 %igen Natronlauge von 36° nach, dampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand in einem Bleibade 3 Minuten auf 270°. Den Rückstand löst man in verdünnter Schwefelsäure, schüttelt mit Benzol aus und prüft wieder auf Salicylsäure, in welche Substanz vorher anwesendes Saccharin nunmehr übergeführt sein muß.

Eine neue lösliche Saccharinverbindung. Offenbar zum Zwecke des Saccharinschmuggels gelangt nach Angaben von T. Gigli¹ unter dem unschuldigen Namen *Essence de banane* neuerdings eine sirupöse Flüssigkeit in den Handel, die 54 % Saccharin enthält in Verbindung mit einer bisher noch nicht genau charakterisierten Base, welche dem Pyridin ähnelt. Diese Flüssigkeit schmeckt zuerst brennend und entschieden bitter, sodann aber sehr süß; ihr spezifisches Gewicht ist 1,1879 bei 29° C. Die Reaktion ist deutlich sauer.

Kakao und Schokolade.

Der Gehalt der Kakaobohne an Kakaobutter; von S. H. Davies und B. G. Mc Lellan². Verff. bestimmten in einer großen Anzahl Kakaoproben aus Ecuador, Venezuela, Holl. Guyana, Brasilien, Westafrika, Trinidad, Grenada, Dominica, St. Domingo, Jamaika und Ceylon in geröstetem Zustande den Gehalt an Kakaobutter und fanden denselben im Durchschnitt zu 54,44 %. Alle Proben zeigten untereinander nur geringe Abweichungen. Zur Bestimmung des Fettgehaltes ist es nach Verff. sehr wichtig, daß die Kakaobohnen sehr fein zerkleinert werden. Als Extraktionsmittel wurde Petroläther (Sdp. 40—50°) angewendet, weil durch denselben Farbstoff und Theobromin nicht gelöst werden.

Über die quantitative Bestimmung der Xanthinbasen im Kakao u. s. w.; von J. Fromme³. Verff. entgegnete auf die Äußerung von J. Katz⁴: Das von Fromme vorgeschlagene Verfahren sei durch das achtmalige Ausschütteln mit heißem Chloroform umständlich und zeitraubend, daß er dieser Ansicht beipflichte; wenn es aber darauf ankomme genaue Resultate schnell zu erhalten, so verdiene dieses Verfahren vor allen bekannt gewordenen Verfahren den Vorzug. Als Schattenseite seines Verfahrens bezeichnet Verff. die Notwendigkeit, die gewonnenen Basen noch einer Reinigung unterwerfen zu müssen; sollten nach dem Vorschlage von J. Katz, Phenol als Lösungsmittel zu verwenden, bessere Resultate erzielt werden, so wäre dieses als ein Fortschritt zu begrüßen. Sodann nimmt Verff. für sich in Anspruch, das Perforationsverfahren für die Xanthinbasenbestimmung im Kakao und seinen Präparaten selbständig auf seine Anwendbarkeit geprüft und zuerst empfohlen zu haben.

Zur Bestimmung des Milchgehaltes in Milchschokoladen empfiehlt Laxa⁵ die Kaseinbestimmung nach folgender Methode: Das Kasein wird durch halbstündiges Erwärmen der Kakaomasse

1. Chem.-Ztg. 1904, 1048.

2. Journ. Soc. Chem. Ind. 1904, 480.

3. Apoth.-Ztg. 1904, 85.

4. Pharm. Ztg. 1903, 784.

5. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 471.

mit Ammoniumoxalatlösung im Wasserbade extrahiert, im Filtrat das Kasein durch Essigsäure ausgefällt und der Niederschlag nach Kjeldahl verbrannt. Aus dem gefundenen Stickstoff ergibt sich durch Multiplikation mit 6,37 der Kaseingehalt.

Kaffee und Tee.

Allgemeine Beobachtungen über Kaffee; von Balland¹.

Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Kaffees und der Kaffee-Ersatzstoffe; von F. Ducháček². Verf. unterzog echten Kaffee, Malzkaffee, Feigenkaffee und Zichorienkaffee einer eingehenden Untersuchung unter Angabe der angewendeten Methoden, sowie unter Beifügung der erhaltenen Resultate in einer Tabelle. Der Feigenkaffee und auch der Zichorienkaffee zeichnen sich durch ihren hohen Gehalt an wasserlöslichen Stoffen aus, welche $\frac{3}{4}$ der Trockensubstanz ausmachen; dagegen ergibt der Malzkaffee etwa $\frac{2}{5}$ unlöslichen Rückstand; als am wenigsten ausgiebig zeigt sich der echte Kaffee, der nur $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes an wasserlöslichen Stoffen liefert. In bezug auf den Gesamtstickstoffgehalt übertrifft der echte Kaffee und der Malzkaffee alle anderen Surrogate ($\frac{1}{10}$ der Trockensubstanz); an wasserlöslicher Stickstoffsubstanz wurde die größte Menge beim echten Kaffee und beim Zichorienkaffee gefunden, dagegen findet sich der höchste Gehalt an unlöslicher Stickstoffsubstanz beim Malzkaffee. Durch den Gehalt an Rohfett ($\frac{1}{6}$ der Trockensubstanz), an Pentosanen ($\frac{1}{6}$ der Trockensubstanz), an Cellulose und an Lignin (fast $\frac{1}{3}$ der Trockensubstanz) überragt der echte Kaffee bei weitem die untersuchten Kaffee-Ersatzstoffe. Reduzierenden Zucker fand Verf. in großen Mengen beim Feigenkaffee ($\frac{3}{5}$ der Trockensubstanz) und beim Zichorienkaffee ($\frac{1}{5}$ der Trockensubstanz), dagegen ist der Gehalt an Zucker im echten Kaffee und im Malzkaffee nur gering. Ein höherer Gehalt an Dextrin ($\frac{1}{10}$ der Trockensubstanz) charakterisiert besonders den Malzkaffee. In dem Gehalt an Gesamtmineralstoffen zeigen sich keine nennenswerten Unterschiede; dagegen führt die eingehende Analyse der Asche zu sehr wertvollen Ergebnissen: Das Kali ist vorherrschend beim echten Kaffee ($\frac{3}{5}$ der Asche), beim Feigen- und Zichorienkaffee ($\frac{1}{2}$ der Asche); beim Malzkaffee dagegen erreicht es nicht einmal $\frac{1}{5}$ des Aschengewichts. Der Malzkaffee ist vor dem echten Kaffee und den drei übrigen Kaffee-Ersatzstoffen ausgezeichnet durch seinen Gehalt an Phosphorsäure ($\frac{1}{3}$ der Asche); an Kieselsäure enthält neben dem Malzkaffee ($\frac{1}{4}$ des Aschengewichts) der Zichorienkaffee die größten Mengen ($\frac{1}{7}$ der Asche). Der wichtigste Unterschied liegt aber natürlich in dem Gehalte an Koffein, welcher ja dem echten Kaffee vorwiegend seinen Wert verleiht und ihn von allen gebräuchlichen Ersatzstoffen wesentlich unterscheidet.

1. Journ. Pharm. Chim. 1904, 543; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 259. 2. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 139.

Zuckernachweis in der Kaffeebohne. E. Senft¹ konnte in der Kaffeebohne keinen Zucker nachweisen. Er glaubt deshalb, daß in der Kaffeebohne der Zucker fertig gebildet nicht vorkommt und die von anderen Autoren beschriebenen Zuckerreaktionen nur sekundäre Erscheinungen sind, welche erst dann auftreten, wenn das vorhandene Glykosid (?) durch Säuren oder Hefeinvertin Zucker abgespalten hat. Ebenso betrachtet Verf. auch die beim Rösten des Kaffees erfolgende Karamelisierung für eine sekundäre Erscheinung. Ein Erhitzen auf 200—250°, wie es beim Kaffeerösten erfolgt, dürften auch viele andere Glykoside nicht vertragen.

Über das Kaffeealkaloid Koffearin; von L. Graf². Vor etwa 10 Jahren entdeckte Paladino im Kaffee ein bisher unbekanntes Alkaloid, dem er den Namen Koffearin beilegte³. Forster und Riechelmann⁴ beobachteten dann später im Kaffee ebenfalls einen alkaloidartigen Körper, der sich vom Koffein wesentlich unterschied; sie glaubten, daß ihr Körper Paladinos Koffearin sein könnte. Hilger und Juckenack⁵ konnten die Existenz eines Kaffeealkaloïds nicht bestätigen. Verf. hat gleich nach dem Erscheinen der Veröffentlichung Paladinos dessen Versuche wiederholt und zwar mit Erfolg. Allerdings war noch der Gedanke naheliegend, daß die fragliche Substanz aus Koffein oder Eiweiß durch Einwirkung des zum Auskochen des Rohkaffees angewendeten ätzkalkhaltigen Wassers entstanden sein könne. Versuche bewiesen, daß diese Vermutung nicht zutrifft. Dagegen gelang es, aus neutralen wässerigen Auszügen von Rohkaffee eine Substanz herzustellen, die sich als identisch mit dem aus alkalischem Kaffeeabsud gewonnenen Koffearin erwies.

Über die chemische Zusammensetzung der inneren Fruchtschale der Kaffeefrucht; von B. v. Bittó⁶. Die Untersuchung der inneren Fruchtschale (Pergamenthülle) des Kaffeebaums ergab die folgenden Werte: 11,18 % Wasser, 5,50 % Rohprotein, 3,94 % Reinprotein, 1,15 % Fett, 20,66 % stickstofffreie Extraktstoffe, 58,87 % Rohfaser und 2,63 % Asche. Der Koffeingehalt wurde zu 0,35 % der Trockensubstanz, der Pentosengehalt zu 21,50 % ermittelt. Die Asche enthielt 19,27 % Kieselsäure, 39,39 % Kali, 14,38 % Kalk, 5,6 % Magnesia, 3,32 % Phosphorsäure.

Der Koffeingehalt des als Getränk benutzten Kaffeeaufgusses; von J. Katz⁷. Verf. stellte mit verschiedenem Wasser nach verschiedenen Verfahren Kaffeeaufgüsse her und bestimmte in denselben den Koffein- und Extraktgehalt. Es zeigte sich hierbei, daß die Ausbeute an beiden Stoffen bei Anwendung von destilliertem und von Leitungswasser dieselbe war und daß der Zusatz von Alkali (0,1 % Natriumbikarbonat) nur wenig höhere Ausbeute bewirkte.

Über eine häufige Verfälschung von gemahlenem Kaffee be-

1. Ztschr. d. Österr. Ap.-V. 1904, 882.
1904, 279.

3. Dies. Bericht 1895, 715.

2. Ztschr. f. öf. Chem.

4. Dies Bericht 1897, 761.

5. Forschungsberichte 1897, 145.

6. Journ. Landw. 1904, 98.

7. Arch.

d. Pharm. 1904, 42.

richtete O. Ottolenghi¹. In Italien kommen sehr häufig Verfälschungen von gemahlenem Kaffee mit gerösteten, gemahlenen Samen von *Astragalus boeticus* vor. Verf. beschrieb die anatomischen Merkmale des Verfälschungsmittels. Das oft bei der Charakterisierung von Leguminosen benutzte Kriterium, der Stärkegehalt, versagte bei der Prüfung der Samen von *Astragalus boeticus*, da diese nur wenig oder gar keine Stärke enthalten.

Ein Zusatz von gerösteten Rüben zu Zichorie läßt sich mikroskopisch nicht mit Sicherheit nachweisen. E. G. Clayton² versuchte daher diesen Nachweis auf chemischem Wege zu führen. Die Gesamtasche der gerösteten Zichorie beträgt 4,5—6 %, hiervon ist etwa die Hälfte in Wasser löslich. Geröstete Rüben gaben 6—8 % Asche, von der $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ in Wasser löslich sind. Bei Rüben übersteigt das spezifische Gewicht der 10 %igen wässrigen Lösung 1,03, bei Zichorie beträgt es etwa 1,023. Der Phosphorsäuregehalt und der Säuregehalt der wässrigen Lösungen sind bei beiden ziemlich gleich.

Ein Beitrag zur Untersuchung des schwarzen Tees; von Armin Röhrig³. Nach den Untersuchungen des Verf. erscheint die Annahme, daß für eine handelsreine Teesorte ein Höchst-Achengehalt von 8 % zu fordern und der wasserlösliche Anteil der Gesamtasche auf mindestens 50 % festzusetzen sei, nicht gerechtfertigt. Nach der heutigen Kenntnis der Teeprüfungen sind einerseits Aschenwerte von über 8 % nicht selten, andererseits geht der wasserlösliche Anteil der Asche bis auf 33 % derselben herunter. Das wässrige Extrakt hat dagegen niemals die unterste Grenze von 24 % für schwarzen Tee überschritten. Die wertbestimmenden Merkmale eines Tees liegen, wie auch die Arbeit des Verf. beweist, nicht auf analytischem Gebiete; man sollte deshalb den Anforderungen, die an ein von Klima, Standort, Art und Ernte abhängiges Naturprodukt zu stellen sind, nicht allzu enge Grenzen anweisen.

Russischer Tschakwa-Tee. Bei der Untersuchung erhielt J. J. Kijaniszyn⁴ folgende prozentische Werte: 1,05 Thein, 10,88 Gerbsäure, 0,59 ätherisches Teeöl, 84 wasserlösliches Extrakt, 9,8 Wasser und 5,79 Asche. Beim Kochen und nachfolgendem Abkühlen des Tschakwa-Tees erhält man nur eine schwache Trübung, während Ceylon-Tee einen Niederschlag gibt. Nach den Analysenwerten nähert sich der Tschakwa-Tee dem chinesischen, unterscheidet sich aber nicht wesentlich vom Ceylon-Tee.

Herstellung eines von Eiweiß- und Pektinstoffen freien Extraktes aus Kaffee, Tee, Maté, Kakao, Kola, Chinarinde, Waldmeister oder dergl. Die Erfindung bezweckt Herstellung von Pflanzenextrakten, welche zur Herstellung von Limonaden dienen sollen. Die meisten derartigen Pflanzenextrakte scheiden in Verbindung mit kohlensaurem Wasser nach kurzer Zeit unlösliche Substanzen ab, so daß die Getränke sich auf dem Lager trüben und unverkäuflich werden. Durch vorliegendes Verfahren werden aus den genannten Extrakten die Pektin- und Eiweißkörper abgeschieden, ohne daß der Geschmack der Waren darunter leidet. Das Verfahren besteht darin,

1. Atti della R. Accademia Fisiocritici 1908, 11; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 260. 2. The Analyst 1904, 279. 3. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 731. 4. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 135.

die betreffenden Pflanzenextrakte bei höherer Temperatur 15–30 Minuten lang mit Kohlensäure unter Druck zu behandeln und darauf die abgeschiedenen Pektin- und Eiweißstoffe mittels Filterpresse von der Flüssigkeit zu trennen. D. R.-P. 148906. L. Graf, München¹.

Gewürze.

Die Aufhellung holziger und verkorkter Gewebe bei der Untersuchung von Gewürzpulvern; von H. Haupt². Verf. empfiehlt folgendes Verfahren: Eine Messerspitze voll des zu untersuchenden Pulvers wird in einem kleinen Becherglase mit einer konz. Lösung von chlorsaurem Kalium und mit 20 %ig. Salzsäure übergossen, worauf man gelinde erwärmt. Die Entwicklung des Chlors reguliert man durch schwaches oder verstärktes Erhitzen, nötigenfalls unter Zugabe von etwas konz. Salzsäure so, daß die Teile des Pflanzenpulvers für kurze Zeit von dem sich entwickelnden Gase mit an die Oberfläche der Flüssigkeit geführt werden. Sobald eine gelbe Farbe der Teilchen erreicht ist, unterbricht man die Erwärmung und läßt erkalten. Nach dem Absetzen gießt man die Flüssigkeit vom Bodensatz ab und schlemmt durch Eingießen von kaltem Wasser wieder auf. Das Auswaschen wird wiederholt. Nach abermaligem Abgießen fügt man 10–15 ccm einer ungefähr $\frac{1}{4}$ N-Kalilauge hinzu und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade. Es tritt in den meisten Fällen, wenn die Einwirkung des Chlors nicht unnötig lange fortgesetzt wurde, wieder Braunfärbung der Gewebe ein. Der Farbstoff löst sich in der alkalischen Flüssigkeit. Man läßt absitzen, wäscht mit Wasser gut aus, fügt dem Niederschlag Glycerin zu und bringt auf den Objektträger. Da das Verfahren, ebenso wie Kalilauge allein, häufig starke Quellung der Zellwände hervorruft, ist es notwendig, zur sicheren Beurteilung einer Verfälschung stets ein reines Vergleichspräparat heranzuziehen.

Der mikroskopische Nachweis des Hanfsamens in Gewürzen, Futtermitteln u. s. w. stützt sich nach A. L. Winton³ auf Folgendes: Die charakteristischen Elemente sind das Epikarp, das Schwammparenchym mit den anastomosierenden Bündeln, die Zwergzellen, die Palissadenzellen, die Schlauchzellen der Testa, deren grüner Inhalt in Alkohol, Äther und Ätzalkalien unlöslich ist. Die Extraktion mit Äther und die Behandlung nach der Hebebrand'schen Methode⁴ können als Vorbereitungen zur Untersuchung des Pulvers angewendet werden. Wenn genügend große Bruchstücke der Schale zu erlangen sind, kann man die Palissadenzellen am besten im Querschnitte identifizieren, die Zwergzellen hingegen in Tangentialschnitten. Die Aleuronkörnchen können, wenn sie noch gut erhalten sind, in Terpentin wahrgenommen werden.

Notiz, betreffend den Nachweis von Bombay-Macis im Macispulver; von Walter Busse⁵. Verf. hat Filtrierpapierstreifen, die

1. Apoth.-Ztg. 1904, 226. 2. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 607. 3. Ebenda I, 385. 4. Landw. Versuchsstat. 1898, 73. 5. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, 590.

zum Nachweis von Bombay-Macis im Macispulver nach dem vom Verf.¹ angegebenen Verfahren gedient hatten, nach Abschluß seiner Versuche im Oktober 1895 in einer Mappe vereinigt und in das Mikroskopierzimmer gelegt. Sämtliche Papierstreifen haben während eines Zeitraumes von 8½ Jahren ihre charakteristische Färbung unverändert bewahrt. Dieses Ergebnis kann nur dazu beitragen, die Brauchbarkeit der Barytreaktion für die Praxis des Nahrungsmittel-Chemikers zu erhärten. Man kann die Papierstreifen zu den Gerichtsakten geben, wobei natürlich ein mit Auszug aus reiner Macis behandelter Streifen als Vergleichsobjekt nicht fehlen darf. — Die Reaktion tritt selbst bei einem Gehalt von nur 2,5 % Bombay-Macis scharf und sicher ein.

Macilin, ein Ersatzmittel für Macis, bestand nach A. Bujard² aus gelb gefärbtem Weizenmehl, getränkt mit einem ätherischen Öl, wahrscheinlich Macisöl; von den Elementen des Macis war keine Spur vorhanden.

Über den Sand- und Aschengehalt des Paprika hat R. Windisch³ Untersuchungen angestellt, deren Ergebnis folgendes ist: Ein Gehalt an 0,5 % Sand in dem Mahlprodukte der Paprikaschoten kann als normal bezeichnet werden. Ist der Sandgehalt höher als 0,5 %, jedoch geringer als 1,5 %, so ist die Ware als unrein (sandig) zu bezeichnen. Bei höherem Sandgehalte als 1,5 % ist eine Verfälschung anzunehmen. Die Farbe der Asche zeigt nichts besonderes. Der Aschengehalt fehlerloser, reifer, lufttrockener Paprikaschoten schwankt zwischen 5,62 und 8,01 %. Da der Aschengehalt der einzelnen Teile der Paprikaschote ein verschiedener ist, so schwankt auch derjenige der Mahlprodukte, je nachdem die einzelnen Teile der Schote in verschiedener Menge darin vertreten sind. Je besser die Sorte des Paprikapulvers ist, desto geringer ist der Aschengehalt.

Zur Beurteilung von Pfeffer stellte James W. Gladhill⁴ folgende Forderungen auf: Der Aschengehalt des schwarzen Pfeffers sei nicht höher als 6,5 %, der des weißen 3 %. Das Ätherextrakt schwanke bei ersteren zwischen 7,5 und 10 %, bei dem zweiten zwischen 6 und 9 %. Piperin ist in gutem schwarzem Pfeffer zu 5,5—9 % vorhanden. Zu dessen Bestimmung werden 10 g gemahlener Pfeffer mit 95 %ig. Weingeist ausgezogen. Darauf entfernt man den Alkohol, versetzt das Extrakt mit Kalilauge (1:10) und läßt es unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen. Als dann sammelt man das Ungelöste auf einem Filter, wäscht das Alkali aus, trocknet den Rückstand und löst ihn in Weingeist auf. Diese Lösung kommt in eine tarierte Schale und dann wird das nach dem Verdampfen des Alkohols zurückbleibende Piperin gewogen.

Verfälschung von Pfeffer durch Leguminosensamen; von Eugen

-
1. Dies. Bericht 1906, 721.
 2. Ber. d. Unters.-Amtes Stuttgart 1908.
 3. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 55.
 4. Amer. Journ. Pharm. 1904, 71; d. Pharm. Centralh. 1904, 325.

Collin¹. Unter dem Namen *Erviop* (Umkehrung von Poivre) kommen gegenwärtig in Frankreich Produkte auf den Markt, die zum Ersatz oder auch zur Verfälschung des ganzen sowie gemahlenen Pfeffers dienen sollen. Bei dem künstlichen ganzen schwarzen Pfeffer handelt es sich um Leguminosensamen — nach Ansicht des Verfs Samen von Pisum- oder Lathyrus-Arten —, denen durch Eintauchen in eine stark verdünnte Ferrosulfatlösung eine schwarze Oberfläche und durch Behandeln mit einer Capsicinlösung oder Capsicumsemen-Tinktur ein scharfer Geschmack gegeben worden ist. Das dem Pfeffer eigentümliche Aroma fehlt. — Die zur Verfälschung des gemahlenen weißen und schwarzen Pfeffers dienenden Präparate stellen Mischung verschiedener pflanzlicher Elemente vor, sie enthalten hauptsächlich Olivenkernpulver, Capsicumpulver, Sternhaare u. a. — Auch ein Ersatz für weiße Pfefferkörner wird geliefert, bei dem man einfach das Schwarzfärben der Leguminosensamen durch die Behandlung mit Ferrosulfat unterlassen hat und nur auf die »Schärfe« bedacht gewesen ist. Poisson², der über den gleichen Gegenstand berichtete, gab an, daß es sich bei den ganzen Körnern um Samen von *Vicia sativa* handle.

Verfälschtes weißes Pfefferpulver, welches 20 % stärkeartige Substanzen enthielt, hat Dachs³ im Handel gefunden. Es war aus im Auslande gekauften ganzen weißen Pfeffer in einer Mühle von Antwerpen hergestellt worden. Der ganze Pfeffer zeigt graue Farbe und im übrigen das Aussehen einer guten Ware. Neben unzweifelhaft echten Samen konnte man mit der Lupe solche erkennen, die wie dragierte Körner aussahen. Das aus dem Samengemische hergestellte Pulver sah grau aus, war sehr fein und zeigte bei der Behandlung mit Jod außer den Elementen des geschälten Pfeffers eine große Anzahl kleiner Stärkekörner, die, wie vergleichende Versuche ergaben, aus dem ganzen Pfeffer stammten, und nicht erst beim Mahlen zugesetzt worden waren. Beim vergleichenden Schütteln von solchen weißen Samen und von unzweifelhaft reinen weißen Pfefferkörnern mit Wasser schied sich bei ersterem ein weißes Pulver ab, das sich bei mikroskopischer Prüfung als Stärkemehl erwies. Es ist also eine Verfälschung des ganzen weißen Pfeffers mit stärkemehlhaltigen Substanzen nachgewiesen worden.

Die Zusammensetzung von schwarzem Acheen- und Lamponypfeffer; von A. L. Winton und E. M. Bailey⁴.

Analyse des gemahlenen Pfeffers aus Murcia; von G. de la Puerta⁵. Die Analyse des gemahlenen Pfeffers aus Murcia (*Capsicum annuum* L., var. *ovoideum* Fingerhut) ergab folgende Zusammensetzung: 8,5 % Wasser und flüchtige Substanz, 6,3 % mineralische Bestandteile, 8,0 % Fett, 2,5 % rote, färbende Substanz, 0,3 %

1. Journ. de Pharm. et de Chim. 1904, II, 241. 2. L'Union pharm. 1904, 388. 3. Journ. de Pharm. d'Anvers 1904, 1; d. Pharm. Centralh. 1904, 308. 4. Ber. landw. Vers.-Stat. Connecticut 1903, 158; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 227. 5. Rev. de la R. Acad. de Ciencias 1904, 385; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 701.

Capsinsäure, 28 % Pektin, 9,6 % Pektosen und andere Eiweißsubstanzen, 6,0 % Zucker (Fruktose), 5,0 % Stärke, 22,4 % Cellulose. Die Capsinsäure, das beißende Prinzip des Pfeffers, welches der Verf. aus den Samen mit 70 %igem Alkohol auszog und in bekannter Weise mit Hilfe des Bleisalzes isolierte, ist weder eine Essenz noch ein flüchtiges Alkaloid, sondern eine in Wasser, 70-%igem Alkohol und Äther lösliche, in 96 %igem Alkohol schwer lösliche Säure, die ein schwer lösliches Silber- und Bleisalz bildet; mit Natronlauge und Natriumkarbonat liefert sie ein Natriumsalz. Der Geschmack ist scharf, etwas bitter; bei unvorsichtiger Handhabung ruft sie leicht Augenentzündungen hervor.

Zusammensetzung und Verfälschung von Senfpulver; von A. E. Leach¹. Das im Handel befindliche Senfmehl stellt nicht das ganze gemahlene Senfkorn, sondern ein teilweise entöltes und der Hüllen beraubtes dar, daher schwankt die Zusammensetzung sehr. Verf. schlug folgende Normen für Senfpulver, bezogen auf wasser- und fettfreie Substanz, vor: Die Menge der reduzierenden Substanz nach der Diastasebehandlung, als Glykose berechnet, soll 2,5 % nicht übersteigen, der Rohfasergehalt soll nicht mehr als 5 %, der Gesamtstickstoffgehalt nicht weniger als 8 % betragen. Mikroskopisch dürfen höchstens ganz geringe Spuren Stärke erkennbar sein, wie auch die Hüllen im Verhältnis zum Samengewebe nicht im Überschuß vorhanden sein dürfen.

Über den Nachweis einer künstlichen Färbung des Senfs; von P. Bohrisch². Verf. stellte Versuche an mit der Wollfaden-Probe und der Kapillär-Probe. Zur Ausführung der erstern werden 20 g Senf in einer Porzellanschale mit 100 ccm Wasser übergossen, die Mischung unter häufigem Umrühren eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und heiß filtriert. 50 ccm des stark bräunlich-gelb aussehenden Filtrates wurden mit 10 ccm 10 %ig. Kaliumdisulfatlösung zum Kochen erhitzt und ein ungebeizter Wollfaden 10 Minuten lang darin belassen. Nach dem Auswaschen mit Wasser bzw. verdünntem Ammoniak zeigt derselbe auch bei ungefärbten Senfproben ein gelbliches bis bräunlich gelbes Aussehen, bei Gegenwart von Teerfarbstoff dagegen eine rein zitronengelbe Färbung, die nicht zu verkennen ist. Für die Kapillär-Probe werden 10 g Senf auf dem Wasserbade von dem größten Teile des Wassers befreit, darauf mit 30 ccm absolutem Alkohol angerührt und die resultierende stark gelb gefärbte Flüssigkeit nach 12 Stunden abfiltriert. Die in bekannter Weise hineingehängten Papierstreifen zeigen bei ungefärbten Senfproben gelbbraune bis graubraune Banden, bei Anwesenheit von Teerfarbstoffen zeigen die Papierstreifen zwar mehr oder weniger gelbe Banden, jedoch sind dieselben nicht charakteristisch genug, um dieser Probe ausschlaggebende Bedeutung zu erteilen. Curcuma läßt sich jedoch auf diese Weise sicher nachweisen. Betupft man die nach vorstehender Methode erhaltenen

1. Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, 1203.

2. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II. 285.

Papierstreifen, welche eine stark gelbe, nach dem Trocknen bräunliche Zone aufweisen, mit Borsäurelösung, so zeigt sich die charakteristische Rotfärbung.

Das von P. Bohrisch (s. oben) angegebene Verfahren zum *Nachweis künstlicher Färbungen des Senfs* genügt in den meisten Fällen. Schmitz-Dumont¹ lagen aber Proben von Senf vor, welche dem Wollfaden eine von den mit reinem Senf erfolgenden Färbungen nicht zu unterscheidende Farbe gaben und doch mit tropaeolinartigen Farbstoffen aufgefärbt waren. Es zeigte sich dies beim Befeuchten des gefärbten Wollfadens mit Salzsäure. Die bräunlichgelben bis ockergelben Färbungen schlugen in diesen Fällen je nach Art des Teerfarbstoffes in ein mehr oder weniger kräftiges Rot oder Violett um. Es dürfte sich also empfehlen, bei normaler Färbung des Wollfadens noch auf Farbänderung durch Salzsäure zu prüfen, ehe die Abwesenheit von Teerfarbstoffen entschieden wird.

Beitrag zur Kenntnis verschiedener Arten von Zimt; von J. Hanuš². Verf. bestimmte nach der von ihm angegebenen Methode³ in einer Reihe von Zimtproben sowie einigen Rinden von anderen mit dem Zimt verwandten Arten den Gehalt an Zimtaldehyd. Verf. fand folgenden Aldehydgehalt: Ceylon-Zimt 1,74 bis 2,19 %, Cassia-Zimt 2,08—3,93 %, Blüte des Cassia-Zimts 3,7 bis 6,0 % und Zimtabfälle (Chips) 1,23—1,42 %; Rinde von Cinnamomum Tamata (ostindischer Zimt) 1,80 % Aldehyd; wilder Ceylon-Caneel von Colombo in der Zweigrinde 0,12 %, in der Stammrinde 1,31 % Aldehyd; im Destillate des Massey-Zimt von Java (Cinnamomum Kiamis Nees) entstand sowohl aus der Blüte, als auch aus der Rinde mit Semioxamazid kein Niederschlag; einen geringeren Niederschlag konnte man im Destillate von Cinnamomum ceylanic. Nees (Tigablas) beobachten. Es folgt daraus, daß nicht alle Arten von Cinnamomum Aldehyde enthalten. In der Rinde des Nelkenzimts (Cassia caryophyllata) fand Verf. 1,51 % Aldehyd. Dafür lieferte der sog. weiße Zimt (Canella alba) ein Destillat, in welchem keine durch Semioxamazid fällbaren Stoffe enthalten sind. Nach den aufgeführten Zahlen ist also die geringste Menge Aldehyd in den Abfällen, sodann im Ceylon-Zimt, im Cassia-Zimt und am meisten ist in den Blüten enthalten. Es ist interessant, daß in derselben Ordnung die Arten aufeinander folgen, wenn wir die praktische Ausbeute an ätherischem Öl berücksichtigen. So erhält man aus den Abfällen (Chips) des Ceylon-Zimts 0,5—1 %, aus der chinesischen Zimtrinde 1,2 % und aus den Blüten 1,9 %.

Über eine vermeintliche Zimtfälschung berichtete Schmitz-Dumont⁴. Verf. bekam häufiger Zimtpulver zur Untersuchung, welche durch auffallend langfaserige Beschaffenheit und dunkle, graubraune Färbung den Verdacht einer Fälschung erweckten, sich

1. Ztschr. f. öffentl. Chem. 1904, 487. 2. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, I, 689. 3. Dies. Bericht 1908, 590. 4. Ztschr. f. öffentl. Chem. 1904, 815.

später aber als das Pulver einer bisher botanisch noch nicht näher bestimmten Zimtrinde erwiesen, die als »*Cassiabruclı courant*« an den Markt kommt. Das mikroskopische Bild dieses Zimtpulvers zeigte als wesentliche Merkmale Bruchstücke kräftiger, langer Bastfaserbündel und charakteristische Haare, welche von denen der Zimtblütenstengel deutlich verschieden waren. Die in Kanneel- und Kassiapulver so reichlich vorhandenen losen, typischen Bastfasern fehlten; Steinzellen waren weit spärlicher vorhanden als in den normalen Zimtrinden.

Aschengehalt von Ceylon-Zimt und Safran. Für »Ceylon-Zimt in Röhren« ist in Baden der zulässige Aschengehalt von 5 auf 6 % (Sand 2 %) und der Sandgehalt von »Safran« von 0,5 auf 1,0 % erhöht worden¹.

Bier.

Bestimmung der Stammwürze im vergorenen Bier; von J. Brand². Wie Kremer³ beobachtete, sollen bei der Berechnung der Stammwürze eines fertigen Bieres aus Extrakt und Alkohol 0,5 bis 1 % Extrakt, nach Balling, weniger gefunden werden als die betreffenden Stammwürzen vor dem Anstellen hatten. Die große Differenz soll durch Alkoholverluste bei der Gärung sowie durch Fehler, welche der Alkoholbestimmung anhaften, verursacht sein. Durch Addition von 0,6 % zur berechneten Stammwürze soll man zu richtigen Ergebnissen kommen. Verf. konnte auf Grund seiner Versuche die Ansicht Kremer's nicht bestätigen. Eine Würze von 12,83 % Balling wurde sowohl in der Brauerei wie im Laboratorium unter Wetterverschluß vergoren. Es berechnete sich für das im Betriebe im offenen Gärbottich vergorene Bier eine Konzentration von 12,89 %, für das Bier im Laboratorium eine solche von 12,94 %, mithin nur eine Differenz von 0,05 %. Auch Dömeus⁴ fand übereinstimmende Resultate. Die berechnete Stammwürze eines hellen Bieres ergab 11,83 %, während die ursprüngliche Stammwürze 11,82 % betrug. Ein dunkles Bier mit 13,37 % ursprünglicher Stammwürze ergab durch Berechnung eine solche von 13,42 %. Die Bestimmung des Gehaltes an Stammwürze im fertigen Biere nach der üblichen Methode gibt also vollkommen zuverlässige Resultate. Auch Windisch⁵ ist der Ansicht, daß die analytische Methode zur Bestimmung der Stammwürze nicht die Ursache der etwa vorhandenen Differenzen zwischen den Analysenergebnissen und den Stammwürzezahlen ist, sondern die die praktische Arbeit begleitenden Umstände. Hierzu gehören die Benutzung ungenauer Saccharometer, die Ungleichheit der Würze in den verschiedenen Bottichen desselben Suds u. s. w.

Zur Bestimmung der Kohlensäure im Flaschenbier verfährt

1. Pharm. Centralh. 1904, 709.
2. Zeitschr. ges. Brauw. 1904, 165.
3. Letters on Brew. Hantkes Brew. School. Milwaukee 1901, Sept.
4. 9. Jahresber. 1902/3 d. Versuchsanst. f. Brauer in München.
5. Wochenschr. Brauerei 1904, 226.

man nach G. Bode¹ folgendermaßen: Auf eine gekühlte und vorsichtig geöffnete Flasche mit Bier setzt man rasch eine dreifache Kugelhöhre, welche oben mit dem Meißl'schen aufrecht stehenden Schwefelsäureverschuß endet. Das Ganze wird auf einer hinreichend empfindlichen Wage schnell gewogen unter Beifügung von einigen Bimsteinstückchen, welche nach der Wägung in die Flasche gebracht werden. Die Flasche wird, wenn die Kohlensäure träger entweicht, in ein Wasserbad gesetzt, welches allmählich zum Sieden erhitzt und 15 Minuten im Sieden erhalten wird. Vor Beginn des Abkühlens wird auf den Apparat ein kleines Chlorcalciumrohr gesetzt, das beim Wägen wieder entfernt wird. Ist die Flasche auf 20° abgekühlt, so wird sie sorgfältig getrocknet und gewogen, worauf der Inhalt der Flasche bestimmt wird. Der nach dieser Methode gefundenen Zahl sind noch 0,04 % hinzuzuzählen.

Über das Vorkommen von schwefliger Säure im Bier berichtete G. Graf². Von der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München wurden eine größere Anzahl Biere untersucht, die 0—0,014 g SO₂ im Liter enthielten, darunter befanden sich 16 Proben aus München mit 0,002 bis 0,01 g SO₂ im Liter. Über die Möglichkeit, wie die schweflige Säure in das Bier gelangt, gehen die Ansichten auseinander. Graf zeigte, daß die schweflige Säure als Gärungsprodukt anzusehen ist, das sowohl Bier- wie Weinhefen erzeugen. Der Gehalt der Gärungsfüssigkeiten an Sulfaten scheint nicht ohne Bedeutung für die Menge der entstehenden schwefligen Säure zu sein.

Biertrübungen durch Metalle. Sowohl Würze wie Bier wirken auf Metalle ein. Der Grad der Einwirkung ist nach Schönfeld³ abhängig von der Zusammensetzung des Bieres, der Einwirkungstemperatur, der Art und physikalischen Beschaffenheit der Metalloberfläche. Die entstehenden Metallsalze können Gifte sein, sie können die Gärung hemmen, Farbe und Geschmack des Bieres verändern und Trübung durch Ausfällung von Eiweiß hervorrufen. Die Eigenschaft, Eiweiß zu fällen, haben nur einige Metalle, und zwar wird die Ausfällung mit Erniedrigung der Temperatur des Bieres verstärkt. Diese Trübung wird zum Unterschiede von der Glutintrübung in der Wärme nicht wieder gehoben. Unter den Eiweiß fällenden Metallen nimmt das Zinn eine Ausnahmestellung ein: es genügen schon kaum wägbare Bruchteile eines Milligramms, um Trübung zu erzeugen. Eisen verursacht bei Luftzutritt gleichfalls Trübung. Kupfer und Blei rufen neben Eisen vor allem Farbenveränderungen hervor. Verzinnungen wirken stärker als das massive Metall. Kommen mehrere Metalle gleichzeitig mit Bier in Berührung, so können auch noch elektrochemische Umsetzungen stattfinden. Dies trifft bei Filtration des Bieres im Bierfilter zu. Dabei können Metalle, die, allein verwendet, nicht fähig sind,

1. Wochenschr. Brauerei 1904, 510.

2. Ztschr. f. ges. Brauw. 1904, 617.

3. Chem. Ztg. 1904, 1022.

Eiweiß zu fällen, solche Fällungen verursachen, z. B. Aluminium und Antimon. Auch Seyffert¹ gab eine seiner Beobachtungen über die Einwirkung von Bier auf Metalle bekannt. Von allen Metallen verursacht Eisen am raschesten Trübungen, dann kommt Zinn, während Kupfer und Messing nur eine geringe und Blei keine merkliche Trübung gibt. Auch verzinnertes Eisen kann dem Biere gefährlich werden. Gut verzinnertes Kupfer und Messing können bei Bier verwendet werden, doch müssen dieselben mit Bier längere Zeit in Berührung bleiben, bis die blanke Oberfläche eine Spur gelblich angelaufen ist, anderenfalls treten leicht Zinntrübungen auf. Zum *Nachweis von Zinn im Bier* macht man ein Liter Bier mit Natriumkarbonat schwach alkalisch und erwärmt auf 60°. Der hierbei entstehende flockige Niederschlag, der sich rasch absetzt, wird gesammelt, getrocknet und verascht. In der Asche wird das Zinn nachgewiesen. J. Brand² hatte schon früher auf die leichte Löslichkeit von Eisen in Würze und Bier hingewiesen und hat die Schönfeldschen Versuche nachgeprüft, da die Angaben des letzteren mit Brands Angaben im Widerspruch stehen. Es ergab sich, daß blankes Eisen sehr rasch große Änderungen im Biere hervorrief, während verzinnertes Eisen nur in geringem Maße einwirkte. Verf. warnte vor der Verwendung von verzinkten Spundbüchsen.

Beobachtungen über Zinntrübung im Bier; von K. Dinklage³. Verf. stellte ebenfalls fest, daß sowohl reines Zinn als auch solches mit einem Gehalt von 10 bis 20% Blei Trübungen im Bier bei der Berührung bewirken. Mit Bankazinn verzinnte Messingstreifen und Draht verhielten sich wie Zinn allein. Beide Modifikationen des Zinns, das weiße blanke und das graue pulverförmige verhielten sich in bezug auf Biertrübung gleich. Helles Bier ist gegen Zinn empfindlicher als dunkles. Die starke Trübung, die nach 14 tägiger Berührung des Bieres mit Zinn sich als brauner Niederschlag absetzte, bestand vorwiegend aus schwerlöslichen Eiweißkörpern.

Über Harztrübungen im Bier; von H. Will⁴. Die Harztrübungen im Biere sind sehr selten. Nach Verf. sind sicher häufig Glutintrübungen mit Harztrübungen verwechselt worden. Die Harztrübungen selbst hat man dem Hopfenharze zur Last gelegt, ohne je experimentell den Beweis dafür erbracht zu haben. Die Menge desselben im Biere ist jedoch viel zu gering, um wesentliche Trübungen oder auch nur Schleierbildungen hervorrufen zu können. Es kommt dazu, daß bei Harztrübung häufig gleichzeitig Pechgeschmack auftritt. Durch mikroskopische Untersuchung läßt sich feststellen, daß die Harztröpfchen verschiedene Färbung und Konsistenz besitzen. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure nehmen sie violette Färbung an. Damit ist die Wahrscheinlichkeit darge-

1. Wochenschr. Brauerei 1904, 398.

2. Ztschr. ges. Brauw. 1904, 713.

3. ebenda 209.

4. ebenda 80.

tan, daß die Harztrübungen mit Bestandteilen des Peches in Verbindung stehen.

Über die Sarcinakrankheit des Bieres und ihre Erreger; von H. Will und R. Braun¹. Verff. stellten fest, daß die zur Desinfektion von Gerätschaften verwendete 5 %ige Ammoniumfluoridlösung völlig ausreicht, um *Sarcina* zu töten, Gummischläuche werden 12 bis 24 Stunden lang mit 0,5 %iger Ammonfluoridlösung behandelt. Von Verff. und auch von anderer Seite ausgeführte ähnliche Versuche führten nur teilweise zu den von H. Claussen² erhaltenen Resultaten. Nach Vermischung eines sarcinakranken Bieres mit einem gleichen Teile 1 %iger Ammonfluoridlösung kam nach $\frac{1}{2}$ stündiger Einwirkung selbst in ammoniakalischem Hefewasser noch *Sarcina* zur Entwicklung. Andererseits entwickelte *Sarcina*-Reinkultur, die vorher nicht in ammoniakalischem Hefewasser wuchs, darin sehr stark, nachdem sie ca. 14 Tage lang ungünstigen Bedingungen ausgesetzt war. Aus anderen Versuchen der Verff. ließ sich der Schluß ziehen, daß durch sehr niedrige Konzentration der Fluoridlösung die Vermehrung von *Sarcina* in krankem Biere angeregt wurde. Verff. sind der Ansicht, daß kein Grund vorliegt, das ammoniakalische Hefewasser als analytisches Mittel aufzugeben, da es sich bei manchen Versuchen bewährt hat.

Bieranalysen. Die Untersuchung eines wirklichen Malzkraftbieres ergab nach H. Hanow³: 18,93 % Extrakt, 2,62 % Alkohol, 17,45 % Kohlehydrate, 0,225 % Gesamtsäure (Milchsäure) 0,135 % Stickstoff, 0,414 % Asche, 0,14 % Phosphorsäure, 23,72 % Stammwürze, scheinbare Vergärung 25,5 %, wirkliche Vergärung 20,4 %, Saccharometeranzeige 17,68 % Ball. Farbe braunschwarz. Ein durch Auspieren eines hochprozentigen Bockbieres gewonnenes Bier enthielt: 10 % Extrakt, 7,64 % Alkohol, 8,52 % Kohlehydrate, 0,157 % Gesamtsäure (Milchsäure), 0,154 % Stickstoff, 0,361 % Asche, 25,28 % Stammwürze, 74,6 % scheinbare Vergärung, 60,4 % wirkliche Vergärung, 6,48 % Saccharometeranzeige Ball. Farbe braungelb, der Geschmack erinnerte an Portwein. — Ein sogenanntes alkoholfreies Bier enthielt: 8,45 % Extrakt, 1,36 % Alkohol, 5,96 % Kohlehydrate, 0,18 % Asche, 0,075 % Gesamtsäure (Milchsäure), 0,469 % Eiweiß, 11,1 % Stammwürze, 29 % scheinbare Vergärung, 23,9 % wirkliche Vergärung, 7,88 % Saccharometeranzeige Ball., der Geschmack erinnerte an gehopfte Würze. — Ein Bierextrakt zur schnellen Herstellung von Bier enthielt: 57,4 % Extrakt, 13,14 % Glykose, 35,65 % Dextrin, 0,16 % Proteïn, 0,4 % Asche; das Präparat, das demnach nicht aus Malz hergestellt war, ähnelt der Zuckerkouleur. — Ein Bierzusatz bestand aus einer 1 bis 1,5 %igen Zuckerlösung mit einem alkoholischen Auszug von fein abgeschälten Zitronenschalen.

Erzeugung des für die englischen Biersorten charakteristischen Aromas. Dän. Patent 6907. N. Hjelte-Clausen, Kopenhagen. Gegenstand des Patentes ist ein Verfahren zur Erzeugung des für die englischen Biersorten,

1. Ztschr. ges. Brauw. 1904, 462.

3. Jahrbuch der Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei 1904, 71.

wie z. B. Ale, Stout und Porter, charakteristischen Aromas. Dieses Aroma rührt nach der Behauptung des Erfinders von gewissen Mikroorganismen — der »Brettanomyzeten« — her, welche bisher nicht isoliert und beschrieben worden sind. Diese Mikroorganismen können sich durch Sprossenbildung vermehren; statt zu den Saccharomyzeten müssen sie der Familie Torula sehr nahe stehend gerechnet werden. Die Zellen bilden viele verschiedene Formen (rund, oval, schlangenförmig, Stäbchen u. s. w.). Der Erfinder hat 12 verschiedene Arten dieses Pilzes isoliert. Einige bilden Häutchen auf dem fertigen Biere, die meisten erzeugen aber ein sehr feines Aroma im Biere. Diese Brettanomyces-Arten rufen in der Würze oder dem Biere eine langsam verlaufende Gärung hervor, am besten bei einer Temperatur zwischen 15 und 30° C., indem das feinste Aroma bei dieser Wärme entsteht. Dieser Pilz kann entweder mit der gewöhnlichen Hefe der Würze zugesetzt werden, oder man kann ihn nach der Hauptgärung im Fasse einführen. Ja selbst nach dem Pasteurisieren kann man diesen Pilz einführen, da die Brettanomyces-Arten Kohlensäure genug entwickeln, um dem Biere den richtigen Charakter zu geben¹.

Über Extraktbestimmungen in Gersten; von G. Merz und C. Sponholz². Verff. haben ein Verfahren ausgearbeitet, welches sich als brauchbar zur Bestimmung der Extraktergiebigkeit der Gersten erwies. 50 g zu feinstem Mehl gemahlene Gerste werden mit 400 ccm Wasser unter Zusatz von etwas Diastaseauszug eingeweicht und allmählich zum Kochen erhitzt. Hierauf wird ganz verdünnte Natronlauge zugegeben und 20 Minuten gekocht. Nach dem Neutralisieren mit Salzsäure wird nach nochmaligem Zusatz von Diastaselösung wieder auf 70° gegangen und solange bei dieser Temperatur gehalten, bis vollständige Verzuckerung eingetreten ist. Nach dem Abkühlen wird auf 650 g aufgefüllt und filtriert. Im klaren Filtrate wird das spezifische Gewicht pyknometrisch bestimmt und in bekannter Weise der Extrakt nach Balling berechnet. Verff. fanden gute Übereinstimmung zwischen den Resultaten der Bestimmung der Extraktausbeute der Gersten nach diesem Verfahren und demjenigen des aus denselben Gersten gewonnenen Malzes.

Über Extraktbestimmungen in Gersten; von Alb. Reichard und G. Purucker³. Verff. empfehlen folgende Methode zur Bestimmung des von einer Gerste zu erwartenden Extraktgehaltes des Malzes: 25 g möglichst fein geschrotete Gerste werden mit 100 ccm Wasser 15—16 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Alsdann wird 25 Minuten lang im Wasserbade verkleistert. Zu dem auf 50° abgekühlten Kleister werden 10 g eines kalt bereiteten Malzauszuges, dessen Extrakt und beim Kochen koagulierbaren Anteile bekannt sind, zur Verflüssigung zugesetzt. Nach 35 Minuten langer, durch ständiges Umrühren unterstützter Einwirkung wird das Ganze wieder aufgekocht, nach Abkühlung wieder Malzauszug zugegeben und bei 70° verzuckert. Das Maischgut wird auf 450 g gebracht und filtriert. Das Filtrat wird in üblicher Weise unter Berücksichtigung des Zusatzes von Malzauszug weiter behandelt.

1. Chem.-Ztg. 1904, 982.
3. ebenda 345 u. 420.

2. Ztschr. ges. Brauw. 1904, 6.

Über eine Methode zur schnellen Bestimmung von Stärke in Gerste und Malz; von H. T. Brown¹. Verf. empfiehlt folgende Methode: 5 g feinst gemahlene Gerste oder Malz werden in einer Papierhülle in den Extraktionsapparat gebracht und mit 80 ccm eines Alkohols vom spez. Gewicht 0,92 3 bzw. 9 Stunden extrahiert. Der Inhalt der Papierhülle wird dann in einem Becherglase mit 100 ccm Wasser gründlich gekocht, auf 75° abgekühlt, mit 10 ccm eines wirksamen Malzauszuges während 60 Minuten verzuckert. Darauf wird wieder aufgekocht, in einen 200 ccm-Kolben filtriert, ausgewaschen und zur Marke aufgefüllt. Mit 20 ccm des Filtrates bestimmt man das Reduktionsvermögen und berechnet daraus die Maltose, wobei eine Korrektur für den Malzauszug anzubringen ist. Zur Berechnung der Stärke nimmt man an, daß 84,4 Teile Maltose 100 Teilen Stärke entsprechen.

Die Methode Priors zur Bestimmung der Mürbigkeit des Darrmalzes; von G. Bode². Prior hat vorgeschlagen, den Mürbigkeitsgrad von Malz durch Aussieben einer geschroteten Probe und Bestimmung des Mehnteils festzustellen. Auf die Resultate dieser Methode übt der Wassergehalt des Malzes einen großen Einfluß aus. Verf. stellte auf Grund seiner Untersuchungen fest, daß eine Gesetzmäßigkeit zwischen Mürbigkeit und Wassergehalt besteht in der Weise, daß wenn der Wassergehalt um 1% steigt, die Ausbeute an Mehl nach der Priorschen Methode um 1% abnimmt. Verf. schlug deshalb vor, den Wassergehalt des Malzes für diesen Zweck mit 5% als normal zu bezeichnen, bei trockneren Malzen für jedes Prozent Wasser unter fünf 1% Mehl von dem gefundenen Mehlgelhalt abzuziehen, bei höherem Wassergehalte für jedes Prozent Wasser über 5% dem gefundenen Mehlgelhalt 1% zuzuzählen.

Der Wassergehalt des Malzes und seine Beziehungen zu Schrot und Ausbeute; von K. Regensburger³. Verf. fand ebenfalls, daß durch einen höheren Wassergehalt des Malzes beim Schroten die Ausbeute an Mehl erheblich heruntergeht. Bei Wassergehalten von 9% und darüber ist sogar eine bedeutende Minderung der Extraktausbeute zu konstatieren.

Die Bedeutung des Wassergehaltes im Malz für den Brauer; von H. Vogel⁴. Verf. empfiehlt, jedes Malz, das mehr als 6% Feuchtigkeit enthält, zu beanstanden und hält die Garantie des Wassergehaltes neben der der luftgetrockneten Ausbeute für ratsam.

Über Malz-Analyse; von H. A. Huncke⁵. Verf. besprach die bei der Bestimmung des Extraktgehaltes des Malzes möglichen Fehlerquellen. Ein mehliges weiches Korn gibt eine höhere Ausbeute als ein hartes glasiges und besonders der Wassergehalt des Malzes beeinflusst die Extraktausbeute. Der Zerkleinerungsgrad des Malzes ist von großem Einflusse auf das Ergebnis der Bestimmung. Hier macht sich der Mangel an Präzisionsmühlen für

1. Wochenschr. Brauerei 1904, 578.

2. ebenda 495.

3. Ztschr. ges. Brauw. 1904, 649.

4. ebenda 163.

5. Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, 1211.

Laboratoriumszwecke fühlbar. Die Mühle von Seck ist hierfür die brauchbarste, nur nicht für hohe Feinheitsgrade. Die Dauer und Geschwindigkeit des Rührens, sowie der Staubgehalt des Malzes sind ebenfalls von Einfluß. Eine weitere Fehlerquelle liegt in der Art der Filtration, wobei sehr wichtig ist, das zuerst ablaufende Filtrat wieder aufs Filter zurückzugießen.

Über die im Malze vorgebildeten Zucker; von A. R. Ling und Th. Rendle¹. Verf. kam auf Grund seiner umfangreichen Arbeiten zu folgendem Ergebnis: Da bei der Extraktion der löslichen Kohlehydrate des Malzes mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur infolge der Diastasewirkung zu hohe Resultate gefunden werden, muß man die Extraktion mit einer 0,02 %igen Alkalilösung vornehmen, welche die diastatische Wirkung vollständig hemmt. In dieser alkalischen Lösung kann die gesamtlösliche organische Substanz direkt bestimmt werden, während der reduzierende Zucker und die Saccharose direkt und indirekt durch das Kupferreduktionsvermögen bestimmt werden können. Die reduzierenden Zucker können als Invertzucker berechnet werden, solange diese Zucker noch nicht näher bekannt sind. Der Gehalt an löslichen Kohlehydraten ist in einem forzierten Malz höher als in einem nichtforzierten und kann die Summe von Saccharose und Invertzucker bei ausgesprochenem Forzieren mehr als 12 % betragen. Pneumatische Malze scheinen etwas weniger lösliche Kohlehydrate zu enthalten, besonders Nicht-Rohr- und -Invertzucker als Tennenmalze. Der Gehalt an löslichen Kohlehydraten schwankt mit der Art und Beschaffenheit der Gerste.

Über die Zuckerarten des Malzextraktes liegen noch wenige analytische Daten vor. Nach Korn² enthält es 41,4 bis 60,4 % Maltose, 0,5–6,2 % Dextrose, 0,3–3,6 % Rohrzucker und 11,7 bis 22,7 % Dextrin. Demgegenüber haben R. Ling und Th. Rendle³ bedeutend höhere Mengen Dextrose nachweisen können. Sie fanden unter Anwendung der Osazonmethode von Davis und Ling 16,22 % Dextrose neben 23–31 % Maltose, 8,6–13 % Dextrin, 3,5–8,9 % einer unvergärbaren Substanz, 1,21–1,68 % Asche und 24,3–27,4 % Wasser. Sie nehmen an, daß eine Erhöhung des Dextrogehaltes während der Konzentration des Extraktes stattfindet.

Über Vergleichsprobessude aus eiweißärmeren und eiweißreicheren Gerstenmalzen; von G. Merz⁴. Verf. kam auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß es vorteilhafter ist, zur Herstellung feiner Biere eiweißärmere Gerstensorten zu vermälzen und zu verbrauen. Das Bier aus eiweißreichem Malz ist zwar etwas voller und schaumhaltiger, aber entschieden härter und weniger fein. Zu anderer Ansicht kam R. Wahl⁵. Dieser fand, wie auch Merz, größere Vollmundigkeit und Schaumbeständigkeit

1. Wochenschr. Brauerei 1904, 354.

2. Pharm. Ztg. 1896, 830.

3. The Analyst 1904, 243.

4. Wochenschr. Brauerei 1904, 443.

5. Amer. Brewers Review 1904, 1. Aug.

bei Anwendung von eiweißreicherem Malz und ferner noch, daß das Bier kältebeständiger war als solches aus eiweißärmerem Malz. Wahl gibt aus diesen Gründen dem eiweißreicherem Malze den Vorzug.

Einwirkung des Formaldehyds auf die diastatische Kraft des Malzes; von Karl J. Somló und Aladár von Lászlóffy¹. Versuche mit Formaldehyd als Antiseptikum für Mals führten zu dem überraschenden Ergebnis, daß der Formaldehyd die diastatische Kraft des Grünmalzes nicht nur nicht schwächt, sondern daß ein mit Formaldehyd behandeltes Mals an verzuckernder Kraft einem nicht behandelten bedeutend überlegen ist. Versuche in der Praxis lehrten, daß ein zweistündiges Verweilen des Malzes in einer 2%igen Lösung des käuflichen Formaldehyds, kombiniert mit einem Auswaschen, hinreicht, um eine Gärung von idealer Reinheit zu erzielen. Die angeführten neuen Eigenschaften des Formaldehyds in seiner Wirkung auf die Malzdiastase sind jedoch nicht nur vom Standpunkt der Brennertechnik interessant, sondern sie eröffnen auch eine ganz neue Perspektive für die Wirkung des Formaldehyds auf andere Enzyme. Die Hypothese, welche den Stärkeaufbau in der grünen Pflanze aus Formaldehyd erklärt, findet vielleicht in dieser interessanten Wirkung eine neue Stütze.

Herstellung eines diastasereichen Produktes aus Grünmalz unter Vermeidung der Auflösung der bitter schmeckenden Stoffe der Keime und Hülsen des Malzes. Das zerkleinerte Grünmalz wird auf einem Rüttelsiebe oder dergl. mit kaltem Wasser in der Weise behandelt, daß im wesentlichen nur die Keime und Hülsen des Malzes auf dem Siebe zurückbleiben. Sodann wird die durch das Sieb gegangene, den Korninhalt des Grünmalzes enthaltende Flüssigkeit zweckmäßig im luftverdünnten Raume unter gleichzeitiger Verdampfung des Wassers verzuckert. Man erhält sehr lichtfarbene Maltosepräparate, welche reich sind an aktiver Diastase und sich durch einen reinen Geschmack auszeichnen. Sie sind insbesondere frei von den Geschmackstoffen des Darrrmalzes, sowie von den Bitterstoffen der Keime des Grünmalzes. D. R.-P. 151255. Deutsche Diamalt-Gesellschaft m. b. H., München².

Das *Matabelo-Bier*, welches aus Mais, Sorgho oder Hirse gewonnen wird, ähnelt nach Loir³ einem mit etwas Wasser vermischten Apfelwein. Verf. fand folgende Zusammensetzung: 2,9% Alkohol, 0,35% Säure als Essigsäure berechnet, 4,2% Extrakt, 0,26% Maltose, Spez. Gewicht 1,016, sowie viel Stärke.

Über die Untersuchung des Brotkwass; von A. Stange⁴. Kwass wird durch Gärung von Malzaufgüssen allein oder mit Mehl gemischt gewonnen und stellt ein Getränk dar, das von der arbeitenden Bevölkerung Rußlands in großen Mengen genossen wird. Die Bezeichnung Beeren- oder Fruchtkwass entspricht in den wenigsten Fällen ihrer Herstellung. Die Gärung wird so geleitet, daß nur wenig Alkohol und mehr Säure, namentlich Milchsäure gebildet wird. 3 Sorten Flaschenkwass hatten folgende Zusammensetzung.

(Tabelle siehe folgende Seite.)

Braga oder Busa, ein Getränk in Bessarabien, wird in der Weise bereitet, daß in einem 600 l fassenden Eisenkessel etwa 450 l Wasser aufgekocht, dann 1 Pud Hirse- oder Maismehl zugetan und zwei Stunden gekocht werden. Darauf werden noch 2 Pud Hirsemehl und 1 Pud Maismehl zugesetzt und der Kessel mit Wasser vollgefüllt. Nach 24 stündigem Stehen

1. Österr. Chem.-Ztg. 1904, 126.

2. Apoth.-Ztg. 1904, 410.

3. Österr. Chem.-Ztg. 1904, 201.

4. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 171.

Bestandteile	I zu 10 Kopek.	II zu 5 Kopek.	III zu 3 Kopek.
Spez. Gewicht bei 15°	1,017—1,021	1,018—1,014	1,009
Extrakt	4,8—6,1	8,7—3,8	2,4—2,5
Flüchtige Säure (als Essigsäure berechnet)	0,035—0,045	0,02—0,03	0,015—0,019
Milchsäure	0,28—0,40	0,29—0,31	0,21—0,24
Asche	0,11—0,12	0,09—0,10	0,08—0,09
Alkohol	0,90—1,20	0,7—0,9	0,5—0,6
Zucker (Glykose)	—	1,8—0,9	—

unter häufigem Rühren wird die Flüssigkeit in flachen Gefäßen abgekühlt und mit Brothefer vergoren. Die teigartig gewordene Masse wird mit 600 l kaltem Wasser angerührt und durch besondere Siebvorrichtungen geklärt. Braga ist ein angenehmes süßlich schmeckendes Getränk, das mit dem russischen Kwaß Ähnlichkeit besitzt¹.

Herstellung alkoholfreier Getränke aus Malzwürze oder Fruchtsaft. Würze aus Malz oder auch Fruchtsaft wird lediglich mittels Milchsäurebakterien wesentlich stärker angesäuert, als es für ohne weiteres genießbare, etwa 0,2%, Milchsäure enthaltende Getränke tunlich ist, sodann wird der dabei entstehende Überschuß von Milchsäure, am besten mittels kohlen-sauren Alkalis, neutralisiert und erwünschtenfalls das Produkt in bekannter Weise auch mit Kohlensäure durch Einleiten oder Einpressen angereichert. Beispielsweise wird eine 6—8% Extrakt enthaltende sterile Malzwürze durch Zusatz der Reinkulturen von Milchsäurebakterien bei etwa 45—50° gesäuert, bis etwa 1% Säure vorhanden ist. Dann wird sterilisiert. Die Flüssigkeit wird darauf durch kohlensaures Natrium so weit abgestumpft, daß noch etwa 0,2% Säure vorhanden ist, dann wird die Flüssigkeit geklärt, event. nochmals sterilisiert und in bekannter Weise mit Kohlensäure imprägniert. D. R.-P. 151123. Dr. O. Eberhard, Ludwigslust i. M., und O. Mierisch, Dresden².

Eiweißreiche Getränke kann man herstellen, indem man z. B. fertig gehopfte Bierwürze nach dem Erkalten je nach der Art des Eiweißträgers mit einem Viertel bis gleichem Volumen einer Eiweißlösung, wie Blut, Blutsrum oder Eiereiweiß (6 bis 20% Eiweißgehalt) versetzt, darauf Hefe zufügt und dann das Gemisch vergären läßt. In gleicher Weise kann Apfel-, Wein- oder anderer Fruchtmost mit Eiweißlösungen vermischt und vergoren werden. Das fertige Präparat ist angeblich von großer Haltbarkeit. Dr. M. Hahn patentamtlich geschützt³.

Herstellung alkoholfreier gegorener Getränke unter Verwendung von Pilzen der Gattung Sachsisia. Das Verfahren ermöglicht, aus säuerlichen, genießbaren Flüssigkeiten angenehme, erfrischende alkoholfreie, gegorene Getränke herzustellen, und besteht darin, Moste, angesäuerte Würzen oder Mischungen von Würzen und Mosten der Einwirkung von Sachsisarten, insbesondere von Sachsis suaveolens, oder aber der Einwirkung von Sachsisarten zusammen mit Milchsäurebakterien zu unterwerfen. Die Temperatur wird auf 15—20° gehalten. Nach etwa 10 Tagen, oder sobald das Mycel anfängt emporzusteigen, wird die Gärung unterbrochen, indem man zunächst das leicht zu trennende Mycel auf einem Koliertuche sammelt und die ablaufende Flüssigkeit in üblicher Weise sterilisiert, worauf man filtriert. Die erhaltenen Flüssigkeiten haben ein angenehmes, dem Moselwein ähnliches Aroma und ähnlichen Geschmack. D. R.-P. 149342. O. Mierisch, Dresden, und Dr. O. Eberhard, Ludwigslust i. M.⁴.

1. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 255.

2. Apoth.-Ztg. 1904, 857.

3. Chem.-Ztg.

4. Apoth.-Ztg. 1904, 169.

Wein.

Ergebnisse der Moststatistik für 1903. Das Kaiserliche Gesundheitsamt¹ veröffentlichte die Berichte der beteiligten Untersuchungsstellen über Mostuntersuchungen, die Veröffentlichung der Weinanalysen kann erst im Jahre 1905 erfolgen. Berichtet wurde über Moste in Preußen, Bayern, Sachsen, Württemberg, Baden, Hessen und Elsaß-Lothringen, außerdem über 28 Jungweine aus Ober-Elsaß, ferner über Ernte, Witterung u. s. w. Um einen Vergleich der Moste der preußischen Weinbaugebiete des Jahres 1903 mit denen der Jahre 1900, 1901 und 1902 zu ermöglichen, sind die Untersuchungsergebnisse der Moste aus den gleichen Weinbergen der verschiedenen Jahre zusammengestellt worden.

Über die Beschaffenheit von Mosten der Jahrgänge 1900—1903 aus denselben Weinberglagen; von K. Windisch².

Einige Mitteilungen über die 1903er Moste und ihre Entwicklung; von K. Aschoff³.

Über den Einfluß des Stickstoffgehaltes im Moste auf Gärung und Zusammensetzung des Weines; von F. Behrens⁴. Verf. hatte früher die Beobachtung gemacht, daß nach Zusatz von Pepton zu Most der Wein einen geringeren Alkoholgehalt aufwies als ohne Peptonzusatz vergorener. Verf. stellte Versuche hierüber an, fand die Beobachtung jedoch nicht bestätigt. Der Peptonzusatz förderte den Verlauf der Gärung sehr, setzte aber die Alkoholproduktion nicht herab. Dagegen wurde das Extrakt des Weines stärker angegriffen, dasselbe geschah auch bei Asparaginzusatz. Von zwei an Extraktgehalt (nach Abzug des Zuckers) gleichen Mosten wird daher wahrscheinlich der stickstoffreichere einen extraktärmeren Wein liefern als der stickstoffärmere Most.

Die Ergebnisse der Weinstatistik für 1902 wurden vom Kaiserlichen Gesundheitsamte⁵ veröffentlicht. Der Statistik voraus geht ein kurzer Überblick über die Entwicklung der amtlichen Weinstatistik, ausgearbeitet von H. Schmidt auf Grund des im Kais. G.-A. vorhandenen Aktenmaterials. In der Statistik sind die untersuchten Moste und Weine zum Abdruck gelangt. Die Beobachtungen und Erfahrungen, die zur Zeit der Probeentnahme und der Untersuchung unmittelbar von den Berichterstattern gemacht worden sind, geben die den Zahlen beigefügten Erläuterungen an. Damit ist ein erheblich besseres Bild von dem Ausfall der Weinernte sowohl, als auch von der Beschaffenheit des Jahrganges in den einzelnen Weinangeboten gewonnen worden, als früher.

Die Chemie im Dienste der Weinbehandlung und Weinbeurteilung; von Möslinger⁶.

Einiges über die Beurteilung der Naturreinheit von Weinen auf Grund der chemischen Analyse; von J. Schindler⁷.

1. Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 1904, Bd. 22, 110.

2. Weinbau u. Weinhandel 1904, 849; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I 421. 3. Ztschr. f. öffentl. Chem. 1904, 64.

4. Weinlaube 1908, 412.

5. Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1904, Bd. 22, 1.

6. Ztschr. f. angew. Chem. 1904, 1086.

7. Ztschr. landw. Versuchsw. Österr. 1904, 407; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 184.

Über den Einfluß der Niederschlagswässer auf die Traubenlese und die Zusammensetzung des Weins; von Ed. Crouzel¹. Trauben, die bei Regen oder Tau gelesen werden, können bis zu 10 %, im Mittel 3—6 % Wasser aufnehmen; stark faule Trauben bis zu 12 %. Dadurch werden die Moste und Weine verdünnt, besonders die sofort gekelterten Weißweine, weniger die auf den Treestern vergärenden Rotweine. Durch das hinzutretende Wasser wird der Most abgekühlt, sodaß die Gärung verlangsamt wird.

Versuche über die Bestimmung des Alkoholgehaltes von Weinen nach ihrer Entflammungstemperatur; von P. N. Raikow und P. Schtarbanow².

Zur Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein bedient sich Robin³ eines einfachen Apparates. In einem Erlenmeyer-Kolben reicht ein Trichterrohr bis fast auf den Boden, während durch die andere Bohrung des Stopfens eine zweimal gebogene Glasröhre derart zu einem kleinen, runden Stehkolben führt, daß sie zu dem Erlenmeyer-Kolben ein wenig geneigt ist. In dem letzteren wird Wasser zum Sieden erhitzt und der Dampf durch das gebogene Glasrohr und durch ein mittels Gummischlauch angesetztes Glasrohr, das bis fast auf den Boden des Rundkolbens reicht, durch 10 ccm des zu untersuchenden, in dem Rundkolben sich befindenden Weines während 40 bis 45 Minuten geleitet. Unterbricht man nun den Dampfstrom und bestimmt die zurückgebliebene Säure, so gibt die Differenz von der bestimmten Gesamtsäure die flüchtige Säure.

Zum qualitativen Nachweise der Zitronensäure in Weinen gab A. Devarda⁴ folgende einfache Methode an, weil das Möslingersche Verfahren versagen soll, wenn Weine mit höherem Äpfelsäuregehalte vorliegen. Auf diese Weise soll man noch 0,20 bis 0,25 % Zitronensäure mit Sicherheit nachweisen können. 50 ccm des durch Kochen entgeisteten und auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllten Weines werden in einem Glaszylinder mit 2 ccm — bei extrakt- und gerbstoffreichen Verschnittrotweinen mit 4 ccm — einer 10 %igen Äpfelsäurelösung (Merck) versetzt und mit 1 g — bzw. mit 1,5 bis 2 g — gelbem Quecksilberoxyd etwa eine Minute lang geschüttelt und sogleich durch ein kleines Faltenfilter klar filtriert. Dann werden 40 ccm des Filtrates in einem zweiten Glaszylinder mit 6 ccm 95 Vol.-%igem Alkohol versetzt, mit 2 ccm einer Quecksilbernitratlösung (10 g salpetersaures Quecksilberoxyd werden mit 2 ccm Eisessig versetzt und dann allmählich mit Wasser zu 100 ccm aufgefüllt) gefällt, geschüttelt und einige Minuten in Wasser von 10 bis 15° C. gestellt. Der Niederschlag wird auf gewaschenem Filter gesammelt und nach vollständigem Abfließen der Flüssigkeit, auch aus dem Trichterrohre, mit 15 ccm einer verdünnten Essigsäure (20 ccm Eisessig auf 300 ccm mit Wasser aufgefüllt) versetzt. Ohne Umrühren des Niederschlages wird das

1. Rép. de Pharmac. 1904, 58; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1905, I, 110. 2. Chem.-Ztg. 1904, 886.

3. Journ. de Pharm. et de Chim. 1904, 531; d. Pharm. Centralh. 1904, 639. 4. Chem.-Ztg. 1904, 38.

ganze Filtrat in einem Reagensglase gesammelt und durchgeschüttelt. 10 ccm dieses Filtrats werden in einem Reagensglase mit 1,5 ccm einer Bleiacetatlösung (Mischung von 4 Vol. einer kaltgesättigten Bleiacetatlösung mit 1 Vol. Eisessig) versetzt, bis zum Kochen erhitzt und schnell durch ein kleines gewaschenes Filter filtriert. Das letzte Filtrat wird nun allmählich auf 10 bis 12° C. abgekühlt. Ist der Wein frei von Zitronensäure, so bleibt das Filtrat klar oder setzt erst nach längerer Zeit einen kristallinischen, auch in der Wärme unlöslichen Niederschlag von weinsaurem Blei ab. Enthält der Wein Zitronensäure, so entsteht eine milchige Trübung, die sich nur schwer klärt.

Vergleichende Glycerinbestimmungen in Wein nach dem offiziellen Kalkverfahren und der Jodidmethode von Zeisel und Fanto hat Julius Schuch¹ ausgeführt. Nach einigen Versuchen nach der Jodidmethode mit reinem Triacetin und reinem Glycerin, die sehr gute Werte ergaben, wurden eine Anzahl Glycerinbestimmungen in Weiß-, Rot- und Süßweinen angestellt. Die Differenzen, die sich zwischen dem Kalk- und dem Jodidverfahren ergaben, schwankten bei

Weißweinen	von	— 0,85	bis	+ 0,20	g in 1 Liter
Rotweinen	„	— 0,51	„	+ 0,77	g „ 1 „
Süßweinen	„	— 1,21	„	+ 1,21	g „ 1 „

Hieraus zieht Verf. den Schluß, daß die Resultate des Kalkverfahrens bei gewöhnlichen Weiß- und Rotweinen von den nach der Jodidmethode ermittelten so wenig abweichen, daß die Unterschiede für die Beurteilung der Weine belanglos sind. Auch bei den Süßweinen seien die Differenzen nicht so groß, daß das Kalkverfahren verworfen werden müsse; da auch das nach dem Jodidverfahren bestimmte Glycerin nur als »Rohglycerin« bezeichnet werden könne. Zudem habe das Kalkverfahren den Vorteil, daß mehrere Bestimmungen mit größerer Leichtigkeit nebeneinander ausgeführt werden könnten, während für die Jodidmethode mehrere Apparate notwendig seien, was die an sich teure Methode noch kostspieliger machen würde.

Zur Bestimmung des Glycerins im Wein; von José G. Guglielmetti und V. Copetti². 50 ccm Wein werden unter Zusatz von 2,5 g Tierkohle und 50 g ausgeglühtem Sand auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand mit 5 g Ätzkalk verrieben und alsdann mit 50 ccm und zweimal mit je 25 ccm Alkohol heiß ausgezogen. Die alkoholischen Lösungen werden vereinigt, auf etwa 5 ccm eingengt, mit 5 ccm Alkohol in ein Stöpselglas gespült und sodann mit 30 ccm Äther nachgespült, worauf man die klare ätherische Lösung abgießt, den Äther abdunstet und den Rückstand nach $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ stündigem Trocknen bei 65—70° in bedeckter Schale wägt. Das erhaltene Glycerin ist farblos und neutral, jedoch ist der Aschengehalt zu berücksichtigen. Nach Verf. gibt dieses Verfahren sehr genaue Resultate.

Bestimmung der Phosphorsäure im Wein durch Titrierung

1. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 158.

2. Annal. chim. analyt. 1904, 11.

des Molybdänsäureniederschlags; von Tito Burnazzi¹. Zur Bestimmung der Phosphorsäure im Wein benutzte Verf. das Permertonische Verfahren der Titrierung des Phosphormolybdats mit einer Kalilösung (1 ccm 1 mg Phosphorpentoxyd). Erforderlich sind 1. Ammoniummolybdat, 90 g desselben unter Zusatz von etwas Ammoniak zu einem Liter gelöst; 2. eine kaltgesättigte Ammoniumnitratlösung; 3. Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4; 4. eine Alkalilösung bereitet durch Auffüllen von 326,5 ccm $\frac{1}{2}$ N-Lauge auf 1 Liter; 5. eine dieser Lauge äquivalente Schwefelsäurelösung; 6. Phenolphthaleinlösung 1 : 100 (60 %ig. Alkohol) und 7. eine Ammoniumcitratlösung gemäß den offiziellen Vorschriften. — Man kocht 100 ccm Wein in der Platinschale auf Sirupdicke ein, trocknet noch etwa 1 Stunde bei 110°, erhitzt mit 1 bis 5 g eines Gemisches von 1 Teil Kaliumnitrat und 3 Teilen Natriumkarbonat, löst nach Zerstörung der organischen Substanzen mit wenig Salpetersäure, versetzt im Becherglas mit 4–5 ccm Ammoniumcitratlösung, neutralisiert mit Ammoniak, fügt 5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) und 15 ccm Ammoniumnitratlösung hinzu und erhitzt zum Kochen. Zur kochenden Flüssigkeit fügt man allmählich 30 ccm Ammoniummolybdatlösung, filtriert nach 10 bis 12 Minuten unter Dekantieren, wäscht den Niederschlag zunächst mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Wasser, bringt das Filter samt Niederschlag in ein Becherglas und läßt durch eine Bürette soviel der Kalilauge zufließen, bis der Niederschlag völlig gelöst ist. Mit der Schwefelsäure titriert man dann nach Zugabe von etwas Phenolphthalein zum Verschwinden der Rotfärbung. Die zur Sättigung des Phosphormolybdats erforderliche Anzahl ccm Kalilauge mit 10 multipliziert, gibt die Menge des Phosphorpentoxyds im Liter Wein in Milligrammen an.

Über den quantitativen Nachweis einer organischen Phosphorverbindung in Traubenkernen und Naturweinen; von J. Weirich und G. Ortlieb². Verff. fanden in einem Weine von der Insel Thyra bei 15,36 Vol. % Alkohol 0,092 % Phosphorsäure in 100 ccm. Die Kerne der betreffenden Traubensorte enthielten 2,51 % Mineralbestandteile und 0,3488 % Gesamtphosphorsäure, wovon ein Teil durch Alkohol extrahierbar war. Durch Berechnung dieser in Alkohol löslichen Phosphorverbindung auf Lecithin fanden Verff. in den Traubenkernen 0,2864 % Lecithin. Auch im Wein wiesen Verff. diese organische Phosphorverbindung nach. Der Wein wurde unter 50° C. zum Extrakt eingedampft, mit Seesand verrieben und mit Alkohol ausgezogen, wobei 0,35 g Lecithin im Liter gefunden wurden. Daß die in Alkohol lösliche Phosphorverbindung Lecithin ist, schließen Verff. daraus, daß mit steigendem Phosphorsäuregehalt auch der Stickstoffgehalt der Weine steigt. Dem Lecithin schreiben Verff. eine wesentliche Bedeutung bei der diätetischen Wirkung

1. Stas. sperim. agrar. Ital. 1904, 489; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr- u. Genußm. 1905, II, 184. 2. Arch. d. Pharm. 1904, 188.

des Weines zu und sie halten das Pasteurisieren der Moste für falsch, da Lecithin bereits bei 50° zersetzt wird.

Lecithin im Wein. Rosenstiehl¹ entgegnete auf die Angabe von Ortlieb und Weirich (s. oben), daß durch das Pasteurisieren des Mostes das in demselben enthaltene Lecithin zerstört werde, das Folgende: Einmal haben die genannten Autoren das Lecithin nur in einem einzigen Weine nachgewiesen, auch könne eine kurze Erhitzung, wie sie zur Abtötung krankmachender Pilze im Most genüge, das Lecithin nicht zerstören. Wird z. B. Milch, welche im Liter 0,250 g bis 0,365 g Lecithin enthält, auf 92° C. eine halbe Stunde lang erhitzt, so beträgt der Verlust an Lecithin erst 12%. Im Eigelb und in den Gemüsen ist das Lecithin sogar nach dem Kochen unzerstört nachweisbar. Auch B. Funaro und J. Barboni² sind der Ansicht, daß Ortlieb und Weirich auf Grund der Untersuchung eines Weines zu so allgemeinen Folgerungen nicht berechtigt waren. Funaro und Barboni fanden bei der Prüfung von 17 Proben von Rot-, Weiß- und Gesundheitsweinen stets Lecithin als normalen Bestandteil der Weine. Im Mittel enthielten toskanische Weine 260 mg pro Liter. Der Ursprung desselben ist nicht nur in den Samen der Traube, sondern auch im Fruchtfleisch anzunehmen.

Über die Menge der Phosphorsäure in norditalienischen Weinen; von C. Mensio³. Verf. hat gemeinsam mit A. Levi norditalienische Weine analysiert und dabei gefunden, daß der Gehalt an Phosphorsäure in Rotweinen zwischen 203 und 499 mg im Liter betrug, im Durchschnitt meist 300 mg. Weißweine zeigten einen geringeren und in größeren Grenzen schwankenden Phosphorsäuregehalt, schäumende Muskateller ergaben zwischen 129—235, meist 188 mg im Liter Wein.

Zur Bestimmung des Fluors im Wein eignet sich am besten die durch F. P. Treadwell und A. Koch⁴ in einigen Punkten abgeänderte H. Rosesche Methode. Man verfährt wie folgt: 100 ccm Wein bringt man in einen 250 ccm-Kolben und fügt $\frac{1}{2}$ N-Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu und darauf Silbernitratlösung, bis keine weitere Fällung mehr erfolgt. Man füllt bis zur Marke auf, schüttelt durch und filtriert sofort durch ein dichtes Faltenfilter. Die ersten 5 bis 10 ccm des Filtrats werden, weil trübe, beseitigt, dann fängt man 200 ccm in einem 250 ccm-Kolben auf und fügt Kochsalz hinzu, um das überschüssige Silber wieder auszufällen. Die Lösung wird alsdann kräftig durchgeschüttelt und abermals bis zur Marke aufgefüllt. Man läßt 12 bis 24 Stunden stehen und verwendet 175 ccm der überstehenden, nunmehr klaren Flüssigkeit zur Fluorbestimmung. Diese 175 ccm (entsprechend 56 ccm Wein) bringt man in eine (Berliner oder Meißner) Porzellanschale und erhitzt nach Zusatz

1. Archiv. der Pharm 1904, 475.

881. 2. Staz. sperim. agr. Ital. 1904, 549 u. 579; d. Ztschr. f. Unters.

d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 423.

4. Ztschr. f. anal. Chem. 1904, 469.

von 3 bis 4 ccm $\frac{1}{2}$ N-Natriumkarbonatlösung zum Sieden, fällt mit einem großen Überschuß von Chlorcalcium das Fluor als Fluorcalcium und erhitzt noch 5 Minuten lang. Der Niederschlag wird mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen, getrocknet und im Platintiegel bei Dunkelrotglut 10 bis 20 Minuten geglüht. Zu dem Tiegelinhalt fügt man, um das noch vorhandene Calciumkarbonat zu entfernen, 2 bis 4 ccm $1\frac{1}{2}$ N-Essigsäure. Man läßt, bedeckt mit einem Uhrglas, bis in der Kälte keine Kohlensäure mehr entweicht stehen und erwärmt alsdann 40 Minuten auf dem Wasserbade, wobei man zeitweilig den Niederschlag mit einem Platinpastel oder Glasstab zerdrückt. Nunmehr verdampft man auf dem Wasserbad zur Trockne, befeuchtet mit 2 Tropfen Essigsäure und wäscht den Niederschlag durch Dekantieren mit Wasser derart aus, daß die Hauptmenge desselben im Tiegel verbleibt, bis das Filtrat mit Ammoniumoxalat nur noch eine sehr schwache Trübung zeigt. Dann bringt man das Filter zum Rückstand im Tiegel, verascht und glüht einige Minuten bei dunkler Rotglut und wägt. Die Behandlung mit Essigsäure muß so oft wiederholt werden, bis keine größere Gewichtsabnahme als 0,5 mg stattfindet. Man benutzt dann die vorhergehende Wägung zur Berechnung.

Die Verminderung des Gehaltes an Schwefliger Säure in Weißweinen; von P. Carles¹. Die Schweflige Säure, welche im Wein teils frei, teils gebunden existiert, kann durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd entfernt werden. Bei der Anwendung von bis zu 3 ccm der künstlichen Wasserstoffsuperoxydlösung pro Liter tritt keine Schädigung der Weine ein, eine Überschreitung dieser Menge macht jedoch die Weine leicht fade oder manchmal sogar leicht bitter.

Bestimmung der aldehydschwefligen Säure im Weine; von Ch. Blarez und R. Tourron². Die freie Schweflige Säure wird durch Titrieren mit Jod und die fertig gebildete Schwefelsäure mit Baryumchlorid bestimmt. Ferner wird der Gesamtschwefel gefunden, indem man 100 ccm Wein mit Bromwasser bis zur bleibenden Färbung versetzt und eine halbe Stunde im Warmen stehen läßt, dann den Bromüberschuß wegkocht, ansäuert und bei Siedehitze mit Baryumchlorid fällt. Die Differenz des Resultates mit der Summe der beiden ersten Bestimmungen entspricht der gebundenen schwefligen Säure.

Über eine Methode zum Nachweise von Alaun im Weine; von A. Castellini³. Die von Lapresti vorgeschlagene Reaktion zum Nachweise des Alauns im Wein, welche auf dem Umschlage der Farbe des Blauholzextraktes ins Violette beruht, ist praktisch nicht verwertbar, da viele im natürlichen Weine enthaltenen Substanzen ein ähnliches Verhalten zeigen.

1. Journ. d. Pharm. et de Chim. 1904, 551.
de Pharm. de Bordeaux 39, 86.
No. 22.

2. Bull. de la Soc.
3. Riv. di Igiene e Sanità public. 1906,

Über den Gehalt der Süd- und Süßweine an Kaliumsulfat; von C. Mathieu¹. Die in einem Weine vorkommenden Sulfate stammen teils von den im Traubensaft natürlich enthaltenen Sulfaten, teils sind sie durch äußere Umstände in den Wein gekommen, so durch Schwefel oder Sulfate, die als Mittel gegen Weinbergsschädlinge benutzt wurden und auf der Oberfläche der Trauben haften geblieben sind, ferner durch Gipsen des Mostes oder Weines, schließlich durch Schwefeln der Fässer oder Anwendung von Sulfiten als Konservierungsmittel. Die in einem Weine oder Most vorhandene Menge Sulfat kann sich durch absichtliche Eindickung des Mostes oder durch freiwillige Verdunstung bei der Lagerung in Fässern auch anreichern. Wenn auch über den ursprünglichen Gehalt reiner Moste an Sulfaten zurzeit nur ein geringes analytisches Material vorliegt, so kann man doch 0,06 g Sulfat in 100 ccm Most, berechnet als K_2SO_4 , als das Höchstmaß annehmen. In einem dem Ackerbauministerium erstatteten Gutachten wies Verf. darauf hin, daß gerade die wertvollen Likörweine, ohne daß sie gegipst oder übermäßig geschwefelt worden wären, hauptsächlich durch Verdunstung auf dem Fasse sich derartig an Schwefelsäure anreichern, daß sie die gesetzlich gestattete Höchstgrenze, 2 g Kaliumsulfat im Liter, überschreiten. Das Festhalten an dieser Grenze ist daher mit großen wirtschaftlichen Nachteilen verknüpft, ohne daß aus Gesundheitsrücksichten Veranlassung zu einer solchen Härte vorliegt. Der Natur der Likörweine entsprechend, können diese nur in so geringer Menge genossen werden, daß eine schädliche Wirkung durch das mit ihnen eingeführte Kaliumsulfat ausgeschlossen ist. Wenn auch für gewöhnliche Trinkweine die Festsetzung einer Höchstzahl für Sulfat angebracht erscheint, so sollte man bei den Likörweinen von einer solchen gesetzlichen Maßnahme am besten ganz absehen.

Über den Nitratgehalt der Rebenbestandteile. Nach Milan Metelka² enthalten alle grünen Bestandteile der Rebe zu jeder Zeit Nitrate. Die Kämme und Häutchen der Beeren enthalten bedeutend mehr Nitrate als der Beerensaft selbst, der aus ganz reifen Trauben auch nitratfrei sein kann. Moste. auf gewöhnliche Art dargestellt, enthalten immer Nitrate. Nitrathaltige Moste liefern manchmal Weine, in denen nach der Vergärung keine Nitrate nachweisbar sind. Es gibt Weine, in denen auch direkt zugefügte Nitrate auf keine Weise nachzuweisen sind. In ganz reinen Naturweinen kann man oft beträchtliche Mengen von Nitraten finden.

Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Aldehyde in Getränken; von L. Matthieu³. Für die Bestimmung der Aldehyde im Wein versetzt man 100 ccm Wein mit 1 g Weinsäure und 30 mg schwefliger Säure (etwa 20 ccm einer titrierten Lösung von Natriumbisulfite), löst durch Umschwenken und läßt 4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln stehen. Bei Weißweinen setzt man alsdann Stärkelösung und Jodlösung bis zur Blaufärbung und dann sogleich Natriumarsenitlösung im Überschuß hinzu und

1. Rev. intern. falsif. 1904, 78. 2. Ztschr. landw. Vers.-Wes. Österr. 1904, 725. 3. Rev. intern. falsif. 1904, 43; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 184.

bestimmt hierauf die gebundene schweflige Säure nach dem Haas-schen Verfahren. Die erhaltene Menge Baryumsulfat $\times 1,884$ = Gesamtmenge Aldehyd als Acetaldehyd berechnet. Bei Rotwein ermittelt man, ob ein Überschuß von Jod zugesetzt ist, indem man einen Tropfen der Mischung mit Stärkelösung zusammenbringt. Wenn der Wein mehr als 100 mg Aldehyd im Liter enthält, was selten vorkommt, so muß eine größere Menge Schwefliger Säure zugesetzt werden; enthält er nur geringe Mengen Aldehyd, so muß man 200 ccm Wein in Arbeit nehmen. — Bei Branntwein mit hohem Aldehydgehalt setzt man 2 g Weinsäure und etwa 400 mg Schweflige Säure zu. Die Methode ist für alle gegorenen Getränke und Spirituosen anwendbar, ihr Fehler beträgt weniger als 4 mg für 1 Liter.

Zum Nachweis von Saccharin in Wein hält P. Carles¹ den Zusatz von Phosphorsäure für unnütz und schädlich. Er verfährt derart, daß er von 250 ccm Wein je 50 ccm nacheinander mit den gleichen 100 ccm Äther im Scheidetrichter durch je 200 Stöße ausschüttelt, diese Operation mit abermals 100 ccm Äther wiederholt, die ätherischen Ausschüttelungen vereinigt, mit wenig Wasser wäscht, abdampft und den Rückstand kostet. Bei einem Gehalt von 0,005 g Saccharin auf 1 Liter Wein ist kein süßer Geschmack wahrzunehmen, zweifelhaft bei 0,01 g, und selbst bei 0,015 g, deutlich bei 0,02 g und unbestreitbar bei 0,03 g in 1 Liter. Zum chemischen Nachweis wird der Rückstand mit 5 ccm starker Natronlauge gekocht, dann mit 3 ccm Schwefelsäure (1 : 5) versetzt und die freigewordene Salicylsäure mit Benzol ausgeschüttelt. Mit einer frisch bereiteten 1 %ig. Eisenalaunlösung erhält man die bekannte Reaktion. Zum Vergleich der Intensität der Färbung löste Verf. verschiedene Mengen Saccharin in unverfälschtem Wein und verfuhr wie oben. Hierbei zeigte sich, daß einige Rotweine und viele Weißweine die Saccharinreaktion geben, auch wenn sie kein Saccharin enthalten. Daraus folgt, daß man auf Saccharin im Wein nur schließen kann, wenn der ätherische Ausschüttelungsrückstand zweifellos süß schmeckt und man mit Eisenalaun eine Färbung erhält, gleich der von reinem Wein versetzt mit 0,02 g Saccharin auf 1 Liter. Auch E. Mackay Chace² fand daß, nach dem Verfahren von Carles untersucht, viele Weine eine Saccharinreaktion geben. Diese Reaktion wird nach Chaces Ansicht durch Tannin und wahrscheinlich noch durch andere Substanzen verursacht. Kocht man jedoch den Rückstand der ätherischen Lösung nach Zusatz von 1 ccm verd. Schwefelsäure mit der Permanganatlösung eine Minute lang, so werden alle diese Substanzen zerstört.

Zum Nachweis von Saccharin im Wein; von Ch. Blarez³. Verf. hält die Methode von Carles (s. oben) nicht für genügend, da außer Saccharin auch die alkalischen Verbindungen, die in

1. Rép. d. Pharmac. 1904, 110.
1627.

2. Journ. Amer. Chem. Soc. 1904

3. Rép. de Pharm. 1904, 110.

Äther nicht löslich sind, nachzuweisen sind. Durch den Äther wurden andererseits färbende und bittere Bestandteile, sowie die Gerbstoffe des Weines ausgezogen, wodurch die Geschmacksprobe stark beeinträchtigt wird. Da schließlich nach dieser Methode erst 0,02 g Saccharin im Liter nachzuweisen sind, während 0,01 g schon genügt, den Geschmack eines sauren Weines zu verändern, so ist es nach Verf. notwendig, 0,001 bis 0,002 g Saccharin noch mit Sicherheit nachweisen zu können. Verf. empfiehlt folgendes Verfahren, 300 ccm Wein werden nach Zusatz von 3 ccm sirupdicker Phosphorsäure auf die Hälfte eingedampft, nach dem Erkalten 3 mal je 15 ccm Kaliumpermanganatlösung (5 : 100) hinzugefügt und auf 300 ccm aufgefüllt. 100 ccm dieser Lösung werden mit 150 ccm Äther ausgeschüttelt, weitere 100 ccm mit demselben Äther und schließlich die letzten 100 ccm ebenfalls mit demselben Äther ausgeschüttelt, worauf letzterer in einen graduierten Zylinder gegeben wird. Ein Teil des Äthers wird verdunstet und der Rückstand mit dem Geschmack geprüft, wodurch sich noch 0,001 g Saccharin im Liter nachweisen läßt. Schmeckt der Rückstand nicht süß, so ist kein Saccharin vorhanden, auch wenn die chemische Reaktion darauf schließen lassen sollte. Zum chemischen Nachweis wird der übrige Äther verdunstet, der Rückstand mit 5 ccm Natronlauge in einer Silberschale zur Trockne verdampft und $\frac{1}{2}$ Stunde im Sandbade auf etwa 250° erhitzt und in der Schmelze auf Salicylsäure geprüft. Die quantitative Bestimmung führt man unter Benutzung der Salicylsäure reaktion mit Eisen auf kolorimetrischem Wege aus. 100 Teile Saccharin geben 75 Teile Salicylsäure.

Ameisensäure zur Konservierung von Most und Wein ist unter dem Namen „Alacet“ in verdünnter Lösung empfohlen worden, die in 100 ccm 66,88 g Ameisensäure enthält. Nach den Untersuchungen von W. Seifert¹ ist die antiseptische Wirkung der Säure gegen Hefe und andere im Weine vorkommende Organismen ziemlich bedeutend; es erscheint aber zweifelhaft, ob die Ameisensäure die schweflige Säure aus der Kellerwirtschaft wird verdrängen können, da diese ein kräftigeres Antiseptikum ist, und es noch nicht festgestellt ist, ob die Ameisensäure in den erforderlichen Mengen nicht gesundheitsschädlich wirkt. Zur sicheren Konservierung des Weines sind mindestens 1,5 g für 1 Liter erforderlich, so daß der Säuregehalt wesentlich erhöht und der Geschmack und die Zusammensetzung der Weine ungünstig beeinflußt wird. Zum Stummbalten des Mostes während des Transportes empfiehlt sich die Ameisensäure gleichfalls nicht, weil ihre Wirkung eine bleibende und nicht, wie bei der schwefligen Säure, eine vorübergehende ist. Selbst bei Anwendung kleinerer Mengen besteht die Gefahr, daß die später eintretende Gärung unvollständig verläuft. Zur Konservierung von Fässern kann die Ameisensäure allerdings dienen, wird aber von der schwefligen Säure an Bequemlichkeit der Anwendung übertroffen.

Formaldehyd im Wein. F. Mallmann² hatte einen Wein wegen Kochsalzzusatzes beanstandet, es stellte sich jedoch heraus, daß derselbe mit dem Konservierungsmittel *Sterilisol* versetzt war, welches aus Kochsalz und Formaldehyd und einigen Kochsalzverunreinigungen bestand. Verf. machte noch darauf aufmerksam,

1. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 354.

2. Ztschr. öff. Chem. 1904, 165.

daß die Phenylhydrazinreaktion auch bei dem im natürlichen Wein vorkommenden Acetaldehyd eintritt.

Über den Nachweis von Abrastol im Wein: von E. Gabutti¹. Zur Prüfung auf Abrastol macht man etwa 100 ccm des Weines mit einigen Tropfen Ammoniak alkalisch, schüttelt einige Minuten im Scheidetrichter mit 10—15 ccm Amylalkohol und filtriert nach eingetretener Scheidung der Schichten den amyalkoholischen Auszug. Das Filtrat dampft man zur Trockne, nimmt den Rückstand mit etwas konz. Phosphorsäure (spez. Gew. 1,7) auf, erhitzt, versetzt mit 1—2 Tropfen Formaldehyd, erhitzt von neuem und filtriert. Ist Abrastol vorhanden, so zeigt das Filtrat auch bei Gegenwart von nur 0,1 g im Liter eine grüne Fluoreszenz.

Zum Nachweis von Rotwein im Weißwein empfiehlt H. Kreis² eine Probe mit einer Mineralsäure zu versetzen, worauf bei Gegenwart von ganz geringen Mengen Rotwein eine lebhaftere Rötung auftritt. Durch die Mineralsäuren wird die Intensität des Rotweinfarbstoffes bedeutend verstärkt. In Frankreich soll es dagegen gelingen sein, Rotwein so vollständig zu entfärben, daß der rote Farbstoff auf diese Weise nicht mehr nachweisbar ist.

Zum Nachweis einer künstlichen Färbung des Weines läßt sich nach S. Jovino³ vielleicht folgende Erscheinung verwerten. Setzt man zum Wein Wasserstoffsuperoxyd, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, d. h. die natürlichen Farbstoffe werden vom Wasserstoffsuperoxyd entfarbt, ist der Wein dagegen mit Azofarbstoffen gefärbt, so findet eine Entfärbung nicht statt.

Die Veränderung der Zusammensetzung von Weinen durch Behandeln mit einigen Schönungsmitteln; von K. Windisch und Th. Röttger⁴. Verff. haben mir Kasein, Milch, Tierkohle und Holzkohle Versuche angestellt, in welchem Maße die chemische Zusammensetzung der Weine durch das Schönen derselben mit diesen Mitteln beeinflusst wird. Die Mehrzahl der gefundenen Unterschiede in der Zusammensetzung zwischen ungeschöntem und geschöntem Wein sind so gering, daß sie innerhalb der unvermeidlichen Versuchsfehler liegen. Allgemein war eine geringe Abnahme der Gesamtsäure zu bemerken, die wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß die Weine zur Entfernung des Schönungsstrubs durch Asbest filtriert worden waren, der sich als schwach alkalisch herausstellte. Das Schönen mit Kasein erhöht den Mineralstoffgehalt ein wenig, bleibt aber fast ohne Einfluß auf den Gerbstoffgehalt. Der Stickstoffgehalt wird nicht verändert. Es fällt also das gesamte Kasein durch die Säure des Weines wieder aus. Die Milchsäure erhöht gleichfalls den Mineralstoffgehalt etwas, vermindert aber auch den Gerbstoffgehalt deutlich. Diese letztere Eigenschaft scheint dem Albumin zuzukommen. Auch hierbei werden die Eiweißstoffe vollständig aus dem Weine ausgeschieden. Die Tierkohle wirkt sehr stark auf den Gerbstoffgehalt ein. Der Stickstoffgehalt wird nicht verändert. Die Holzkohle erhöht den Mineralstoffgehalt wenig und vermindert den Gerbstoffgehalt schwach, aber deutlich; der Stickstoffgehalt bleibt unverändert. Die land-

1. Staz. sperim. agrar. Ital. 1904, 234; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.-u. Genußm. 1905, I, 425.

2. Ber. d. kant. chem. Labor. Basel-Stadt 1903, 16.

3. Ztschr. f. angew. Chem. 1904, 991.

4. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genußm. 1904, II, 279.

läufige Ansicht, daß durch die Schönungen die chemische Zusammensetzung stark beeinflusst werde, kann also nur dadurch entstanden sein, daß der Schönungsstrub bei allen diesen Mitteln ein außerordentlich großes Volumen bei sehr kleinem Gewichte besitzt.

Über Schaumweine und deren Beurteilung berichtete Bein¹. Zahlreiche Schaumweine wurden Bein zur Untersuchung überwiesen, da dieselben durch ihre Schleuderpreise allgemeinen Verdacht erweckten. Sie wurden nämlich den Händlern zu 1 bis 1,20 Mk. angeboten, und da der Preis für Flasche, Kork, Steuer, Etikett, Kapsel und Reklame mit 90—95 Pf. sicherlich nicht zu hoch gegriffen ist, läßt sich leicht ersehen, welch wertvollen Stoff dieser »Champagner« darstellte. Die chemische Untersuchung und daher die Beurteilung dieser Produkte ist eine sehr schwierige. Vor allem ist dazu nötig die Grundweine — gewöhnlich Claretweine — zu kennen, und Verf. dachte daher schon an eine gewissermaßen der Milchstallprobe analoge Untersuchung. Nur durch die Kenntnis der Grundweine ist es möglich, zu entscheiden, ob ein im Sinne des Gesetzes vom 24. Mai 1901 zu beanstandendes Produkt vorliegt oder nicht. Schwieriger ist es, eine Entscheidung zu treffen, ob der Schaumwein durch Flaschengärung oder durch Kohlensäure-Imprägnierung hergestellt würde, da einerseits die bei ersterer entstehenden Gärungsprodukte wenig Anhaltspunkte ergeben und andererseits die minimalen Verunreinigungen der von außen zugeführten Kohlensäure kaum nachzuweisen seien. Indessen ist auch dieses Verf. wiederholt gelungen.

Vollständige Analysen von Weinen aus Nord-Italien; von Carlo Mensio und A. Levi². Verff. untersuchten 228 Proben norditalienischer Weine von der Pariser Weltausstellung 1900. Sie fanden den Gehalt an flüchtigen Säuren, berechnet als Essigsäure zu fast konstant 1‰, selten darüber bis zu 1,3‰. In letzterer Probe fanden Verff. fast stets Krankheitskeime. Die Menge der Sulfate betrug etwa 0,5‰, als Kaliumsulfat berechnet. Das Verhältnis zwischen Alkohol in Gewichtsprozenten zu Glycerin hielt sich meist zwischen 7—9. Die Bestimmung des Extraktes ergab volumetrisch oder gewichtsanalytisch bei herben Weinen mit weniger als 30‰ übereinstimmende Resultate, während bei süßen Weinen je nach der Menge der vorhandenen Glykose größere oder kleinere Differenzen beobachtet wurden. Für süße Weine empfiehlt sich der Gebrauch der Tabellen nach Halenke und Möslinger.

Über den Essigsäuregehalt der österreichischen und der italienischen Weißweine, sowie der Süßweine im allgemeinen; von Br. Haas³. Verf. kam auf Grund ausführlicher Untersuchungen zu folgenden Schlüssen: Österreichische Weißweine mit einem Gehalt von 1,2 g flüchtigen Säuren im Liter sind nicht zu beanstanden. Bei einem Gehalte von 1,21 bis 1,3 g flüchtiger Säure sind dieselben auch nicht zu beanstanden, wenn sie 20 g Extrakt im Liter enthalten. Sind die Mengen an flüchtiger Säure größer als 1,3 oder liegen sie zwischen 1,21 bis 1,3 g bei weniger als 20 g Ex-

1. Vortrag geh. auf der Naturforscher-Vers. zu Breslau 1904; Apoth.-Ztg. 1904, 812. 2. Staz. speriment. agrar. Ital. 1904, 549. 3. Ztschr. landw. Versuchsw. Österreich 1904, 775.

trakt, so sind die Weine als essigstichig zu bezeichnen. Österreichische Rotweine mit einem Gehalt von 1,5 g flüchtiger Säure sind nicht zu beanstanden, bei 20 g Extrakt auch solche mit 1,51 bis 1,6 g nicht. Weine mit einem Gehalte von über 1,6 g oder bei einem Extraktgehalt unter 20 g, auch von 1,51 bis 1,6 g flüchtiger Säure, sind als essigstichig zu bezeichnen. Bei Süßweinen ist ein Gehalt von 1,7 g flüchtige Säure als höchste Grenze anzunehmen. Italienische Weine sind bei einem Gehalte von 15 Vol.-% bezüglich ihres Gehaltes an flüchtigen Säuren ebenso zu beurteilen wie österreichische.

Zur Untersuchung über Medizinalweine; von O. Gabrilowitsch¹. Verf. untersuchte 4 palästinische Weinproben sowie eine Kognakprobe und erhielt folgende Ergebnisse.

Bezeichnung der Weine	Spez. Gewicht	Alkohol		Extrakt	Fixe Säure	Glycerin	Zucker	Asche	Schwefelsäure SO ₃	Phosphorsäure P ₂ O ₅
		Vol.-%	Gew.-%							
		g in 100 ccm								
Alicant	1,031	16,24	13,15	13,44	0,49	0,23	11,00	0,25	0,032	0,029
Esera	1,027	15,40	12,46	12,96	0,46	0,35	9,86	0,29	0,036	0,020
Wermuth	1,012	19,49	15,83	9,55	0,44	0,23	7,49	0,23	0,038	0,031
Sauternes	0,993	13,05	10,54	2,89	0,62	0,39	—	0,18	0,035	0,032
Kognak	0,950	44,85	—	1,793	—	—	—	0,183	—	—

Konservierungsmittel, Farbstoffe, schädliche Metalle und Fuselöl wurden in keiner Probe nachgewiesen.

Über Sherry und Malagaweine; von X. Roques².

Über Malagawein. Verschiedene Malagawein-Handelssorten sind von Lochmann³ untersucht worden, und hierbei fand er, daß die Anforderungen der Additamenta zur Pharm. Austriaca fast unerfüllbar seien, weil die Handelsweine beinahe ausnahmslos einen höheren Gehalt an Zucker und zuckerfreiem Extrakt aufwiesen, als vorgeschrieben sei. Er ermittelte: 21,0 — 20,5 — 20,8 — 19,5 und 15,2 g Zucker in 100 ccm, während 12,0 bis 18,0 gefordert werden. Ebenso war der zuckerfreie Extraktrest 4,62 — 5,16 — 5,33 — 3,72 und 4,23 g, gegenüber der Forderung 3,0 bis 4,0 g in 100 ccm. Bei der Erzeugung des Malagaweines kann man zwei Qualitäten unterscheiden: Einmal den aus den Beeren der Pedro-Jimenez-Traube bereiteten Ausbruchwein, den Vino dulce, einen

1. Farmazeff. 1903, 515, 545 u. 585. 2. Rev. génér. chim. pure et appl. 1903, 43; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 112.
3. Ztschr. d. Allg. österr. Apoth.-Ver. 1904, 477.

reinen Naturwein von dunkelgelber Farbe, und zweitens den *Vino Maestro*, den durch Zusatz von eingedicktem Most (Color und Arope) zu dem eingekochten Traubensaft und durch Alkoholzusatz erzeugten Malaga des Handels. Letzterer ist nicht immer ein einwandfreies Produkt. Lochmann schlug vor, an Malaga folgende Anforderungen zu stellen: Er enthalte in 100 Volumen 13 bis 18 Teile Alkohol und in einem Liter mindestens 120 g Zucker, 30 g zuckerfreies Extrakt und 0,3 g Phosphorsäure und nicht mehr Schwefelsäure, als 2 g Kaliumsulfat entspricht.

Die Zusammensetzung *Kachetiner Weine* gab N. E. Joannisian¹ nach der Analyse von 12 rotem und 9 weißen Proben, die er zur Vermeidung der Verfälschung selbst an Ort und Stelle gesammelt, in folgender Weise in Gewichtsprozenten an:

	rot	weiß
Alkohol	10,74	9,97
Extrakt	2,70	2,40
Asche	0,26	0,23
Gesamtsäure (Weinsäure)	0,72	0,61
Flüchtige Säuren	0,14	0,11
Nichtflüchtige Säuren	0,60	0,50
Weinstein	0,17	0,11
Glycerin	0,82	0,76
Alkohol : Glycerin	100:7,8	100:7,6
Zucker	0,14	0,11
Gerbsäure und Farbstoff	0,22	0,09
Stickstoffhaltige Substanz	0,13	0,08
Schwefelsäure (SO ₂)	0,04	0,04
Phosphorsäure (P ₂ O ₅)	0,034	0,028
Chlor	0,004	0,007
Kaliumoxyd (K ₂ O)	0,077	0,074
Natriumoxyd (Na ₂ O)	0,021	0,033
Calciumoxyd (CaO)	0,028	0,037
Magnesiumoxyd (MgO)	0,024	0,024.

Geographische Lage, Klima und Bodenbeschaffenheit Kachetiens sind für den Weinbau geeignet. Die Gewinnung und Pflege des Weines sind aber noch sehr mangelhaft, sodaß er oft den Anforderungen an einen guten Wein nicht gerecht werden kann.

Über die Anwendung reiner Weinhefe in der Beerenweinbereitung; von Th. Cerewitinow².

Die Untersuchung eines »Nektar« bezeichneten alkoholfreien Weines hatte nach A. Reinsch³ folgendes Ergebnis: Spez. Gewicht 1,06503, Extrakt 16,95%, Alkohol 0,15%, Gesamtsäure 1,21%, Phosphorsäure 0,0285%, Invertzucker 13,48%, Asche 0,32%, Eiweiß 0,53%, Polarisation — 7° 12', nach der Inversion — 6° 50'; Konservierungsmittel und künstliche Süßstoffe waren nicht nachweisbar.

Methon, ein alkoholfreies Getränk, wurde von H. Hanow⁴ untersucht. Methon ist eine braune kohlensäurereiche Flüssigkeit mit

1. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 387. 2. Westnik winodelja 1904, 86;
 Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1905, I 113. 3. Ber. d. Unters.-
 Amtes Altona 1903, 29. 4. Jahrb. Vers. u. Lehr-Anst. f. Brauerei, Berlin
 1903. 68.

obstartigem, etwas hopfigem Geschmack. Es besteht aus einer 8,5 %igen Rohrzuckerlösung, die nur unvollständig invertiert ist und noch geringe Mengen anderer Bestandteile enthält. Künstliche Süßstoffe, Schweflige Säure und Salicylsäure waren nicht nachweisbar. Da aber eingeeimpfte Hefe nicht anging und trotz des vorhandenen Zuckers keine Gärung erzeugte, ist die Anwesenheit eines Konservierungsmittels anzunehmen, dessen Art sich nicht feststellen ließ.

Spirituosen.

Zur Kenntnis der Edelbranntweine veröffentlichte K. Windisch¹ eine ausführliche Arbeit. Es sind in der Versuchstation zu Geisenheim eine größere Anzahl verschiedener Edelbranntweine verschiedenen Alters eigener Herstellung und deshalb von garantierter Reinheit untersucht und die Ergebnisse in einer größeren Tabelle niedergelegt worden. Bezüglich der Untersuchungsmethode sei erwähnt, daß das spezifische Gewicht pyknometrisch bestimmt, der Alkoholgehalt aus der Dichte des mit Kali destillierten Branntweins nach der Alkoholtafel von K. Windisch berechnet ist. Extrakt und Asche wurden wie bei Wein bestimmt. Die freie Säure wurde unter Zusatz von Phenolphthalein mit $\frac{1}{2}$ N-Lauge titriert und als Essigsäure berechnet. Bei der Bestimmung der Säure muß sowohl die Gesamtsäure, wie die flüchtige Säure bestimmt werden, da namentlich dem konsumfertigen Kognak Süßwein zugesetzt wird. Ist der Branntwein farblos, so kann die Gesamtsäure durch Titration mit Lauge und Phenolphthalein bestimmt werden, andernfalls muß auf Lackmuspapier getüpfelt werden. Die flüchtigen Säuren werden mit Wasserdampf übergetrieben. Zur Bestimmung des Estergehaltes wurde der bei der Säurebestimmung neutralisierte Branntwein mit gemessener Menge titrierter Lauge am Rückflußkühler gekocht und der Laugenüberschuß mit titrierter Säure zurücktitriert. Der Verbrauch wurde auf Essigäther berechnet. Die Esterbestimmung kann jedoch nur in farblosen und ganz geringe Extraktmengen enthaltenden Branntweinen direkt ausgeführt werden, weil größerer Extraktgehalt zu viel Lauge verbrauchen würde. Solche Branntweine müssen destilliert werden, bis die gesamten Ester übergegangen sind. Im Destillate werden dann die Ester durch Verseifen mit titrierter Lauge bestimmt. Das Fuselöl wurde nach Röse bestimmt und zum Nachweise von Aldehyd 5 ccm des Branntweins mit einer kleinen Messerspitze voll m-Phenylendiaminchlorhydrat versetzt und nach Ablauf verschiedener Zeiten die Stärke der Gelbfärbung und Fluorescenz beobachtet. Außerdem wurde zu 5 ccm Branntwein 1 ccm einer Lösung von 1 g Fuchsin in 1 l Wasser, die durch Zusatz einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure entfärbt war, zugesetzt. Zum Nachweise des Furfurols wurden 5 ccm Branntwein mit 6 Tropfen frisch destilliertem, farblosem Anilin und

1. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 465.

2 Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt. Zunächst wurde ohne Umschütteln und dann nach dem Umschütteln beobachtet, ob eine Rotfärbung eintrat. Für die Angabe der Bestandteile empfiehlt Verf. eine ähnliche Vereinbarung, wie sie für Wein getroffen ist. Er schlägt vor, sämtliche Bestandteile in g in 100 ccm anzugeben. Dazu müssen die Resultate der Fuselölbestimmungen nach Röse, die in Volum-% erhalten werden, durch Multiplikation mit 0,814 umgerechnet werden. Daneben möge der Alkohol in Volum-% und der Gehalt an flüchtigen Säuren, flüchtigen Estern, Fuselöl und Aldehyden auf 100 ccm reinen Alkohols berechnet werden durch Multiplikation der Gramme der Bestandteile in 100 ccm Branntwein mit 100 und Division durch die Volum-% Alkohol des Branntweins. Dadurch werden die Untersuchungsergebnisse von dem jeweiligen Alkoholgehalte unabhängig. Alsdann wurden die einzelnen Säuren bestimmt und zu diesem Zwecke die Rückstände von der Destillation und der Säure- und Esterbestimmung vereinigt unter Bildung von 5 Gruppen: 1. Kirschbranntweine, 2. Zwetschenbranntweine (einschließlich Mirabellen- und Schlehenbranntwein), 3. Branntwein aus Obst- und Beerenwein und -hefe, 4. Branntweine aus Rotwein, Quitten und Johannisbeeren, 5. Tresterbranntweine. Sehr eingehend beschäftigte sich Verf. mit dem Fuselölgehalte der Edelbranntweine. Er kam zu dem Resultate, daß viele Edelbranntweine sehr reich an Fuselölen sind, daß sogar bei der Mehrzahl der durchschnittliche Fuselölgehalt höher ist, als der von Rohspiritusproben. Auch bezüglich des Gehaltes an Fuselöl in den einzelnen Branntweinsorten kam Verf. zu anderen Ergebnissen, als in seiner früheren Arbeit vom Jahre 1892¹. Damals waren Rum und Arrak als sehr fuselarm bezeichnet worden; das ist aber nicht der Fall. Kirschbranntwein sollte neben viel freien Säuren und Estern wenig Fuselöl enthalten, Zwetschenbranntwein erheblich mehr. Nach den jetzigen Ergebnissen, für die mehr Untersuchungsmaterial verwendet wurde, ist Kirschbranntwein im Durchschnitt fuselölreicher als Zwetschenbranntwein. Bei Beurteilung der Edelbranntweine machte Verf. auf die verschiedenen Schwierigkeiten aufmerksam, die aus der Schwierigkeit der Beschaffung einwandfreien Materials, der Unsicherheit der Definition, der Verschiedenheit der Herstellungsverfahren und Gebräuche entstehen. Er wies ferner darauf hin, daß die bisher als besondere Kennzeichen der Edelbranntweine angegebenen Bestandteile und Eigenschaften, wie Furfurol, Verunreinigungscoefficient u. s. w., sich als brauchbar nicht bewährt haben.

*Die Weinbranntweine, ihre Herkunft, Verfälschungen und ihre Analyse nach den Untersuchungsmethoden des Pariser Laboratoriums*².

Über die Untersuchung von Branntwein auf Zusatz von Branntweinschärfen; von A. Kickton³. Verf. prüfte eine Reihe Kümmel- und Nordhäuserproben, welche meist nur 20—23 g Alkohol in

1. Dies. Bericht 1892, 764.

2. Journ. de Pharm. et de Chim. 1904,

484, 533 u. 583; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 476.

3. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 678.

100 ccm enthielten, auf den Zusatz von Branntweinschärfen und konnte in einer Anzahl der Proben solche nachweisen. Um die Natur der Branntweinschärfen festzustellen, verfuhr Verf. nach den Angaben von Polenske¹. Reaktionen auf Pfeffer und Paradieskörner konnten in keinem Falle erhalten werden. Bei der Prüfung auf Capsicum trat mit konz. Schwefelsäure keine Blaufärbung auf, jedoch konnte Verf. auch mit ganz kleinen Mengen von selbst hergestelltem alkoholischem Capsicum-Auszug die Blaufärbung nicht erhalten, mit größeren Mengen trat dieselbe sofort ein. Auf weiteren Zusatz von etwas Zucker trat bei den scharf schmeckenden Ausschüttelungsrückständen der Branntweine allmählich eine kirschrote Färbung ein, welche langsam stärker wurde, in gleicher Weise, wie bei geringen Mengen des Ausschüttelungsrückstandes von alkoholischem Capsicum-Auszug. Diese Reaktion erhielt Verf. auch bei den Ausschüttelungsrückständen von selbst hergestelltem Kümmel, sodaß aus der erhaltenen Reaktion nicht auf das Vorhandensein von Capsicum-Auszug geschlossen werden kann. Im Handel kommen entfärbte Capsicum-Auszüge vor. Verf. stellte deshalb mit durch Tierkohle entfärbtem Capsicum-Auszug die oben erwähnten Reaktionen an, wobei er positive Resultate erhielt.

Nachweis der Branntweinschärfen; von H. Schlegel². Verf. untersuchte 4 Proben Trinkbranntwein, und zwar Frucht, Anis, Nordhäuser und Kümmel und fand in allen als Verschärfungsmittel einen mit 70 %igem Alkohol hergestellten Auszug von Paradieskörnern. Der Nachweis der Schärfen gelang am einfachsten und sichersten durch Ausschütteln mit Chloroform, Verdampfen des Auszuges und Prüfung des Rückstandes auf seinen Geschmack.

Anwendung der plasmolytischen Methode auf die Bestimmung der Essenzen in Spirituosen; von Vandeveld³.

Über die Farbstoffe im Absinth; von P. Onfroy⁴. Die Farbstoffe können vegetabilische oder Teerfarbstoffe sein. Von jenen kommen Chlorophyll, ein gelber Pflanzenfarbstoff und Glycyrrhizin in Betracht. Beim Verjagen des gesamten Alkohols scheidet sich das Chlorophyll ab und läßt sich der kaltgewordenen neutralen Flüssigkeit durch Schütteln mit Amylalkohol leicht entziehen. Bei stärkerem Schütteln mit einer neuen Portion Amylalkohol geht der gelbe Farbstoff in ihn über; er läßt sich nach Verdampfen des Amylalkohols und Aufnehmen mit etwas Wasser dadurch als Pflanzenstoff erweisen, daß er Wolle nicht direkt, sondern erst nach Beizung mit Alaun und Weinstein färbt. Die zweimal mit Amylalkohol ausgeschüttelte wässrige Lösung muß noch das Glycyrrhizin enthalten, das daraus nach starkem Einengen durch einige Tropfen Schwefelsäure gefällt wird und sich in Ammoniak wieder mit gelber Farbe löst. Von Teerfarbstoffen werden am häufigsten Indigokarmin, Echthgelb S und ein Ponceau, seltener Viktoriablau, Indulinblau, Naphtolgelb und Orange II gefunden. Man dampft den Absinth zur Trockene und nimmt mit Wasser auf; zeigt die wässrige Lösung blaue oder grüne Färbung, so ist bereits die Anwesenheit von Teerfarbstoffen festgestellt, da das Chlorophyll sich nicht löst. Man schüttelt die wässrige Lösung mit Amylalkohol aus und prüft Ausschüttelung wie Rückstand mittels

1. Dies. Bericht 1898, 714. 2. Ber. d. Unters.-Amtes Nürnberg, 1903, 25. 3. d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 641. 4. Journ. de Pharm. et de Chim. (6) Bd. 20, 99; d. Biochem. Centralbl. 1904, 184.

Ausfärbung auf ungebeizte Wolle, besondere charakteristische Reaktionen dieser Ausfärbungen sowie mit Hilfe der vom Verf. ermittelten Absorptionsspektren.

Analysen von Trinkbranntweinen der Eingeborenen in Indien; von H. H. Mann¹.

Die *Fruchttätherbildung bei der alkoholischen Gärung*, d. h. die Bildung wohlriechender Fettsäureester und Aldehyde, ist nach den Untersuchungen Th. Bokornys² eine direkte Wirkung der Zymase und tritt nur als Begleiterscheinung der alkoholischen Gärung auf, aber auch zu gleicher Zeit mit dieser, nicht, wie Brefeld meinte, als Folge des Absterbens der Hefezellen. Bei den Versuchen in hochkonzentrierten Zuckerlösungen, in denen die Hefezellen erst nach 18–20 Tagen absterben, trat der Fruchttäthergeruch sofort bei Beginn der alkoholischen Gärung auf. Grundbedingung für ihre Entstehung ist das Vorhandensein gärungsfähigen Zuckers und der Eintritt alkoholischer Gärung. Diese Körper sind also ebenso konstante Nebenprodukte der alkoholischen Gärung wie Bernsteinsäure und Glycerin. Sie treten auch wie diese, je nach den äußeren Umständen, in schwankenden Mengen auf. Aus diesen Gründen glaubt Verf., die Zymase nicht als eigentliches »Enzym« bezeichnen zu sollen, weil zu vielerlei Stoffe und in schwankenden Mengenverhältnissen gebildet werden.

Über die Zusammensetzung des bei der alkoholischen Gärung von Eichelel entstehenden Fuselöles; von Th. Rudakow und A. Alexandrow³. Verf. untersuchten das bei der Darstellung von Spiritus aus Eichelel erhaltene Fuselöl. Dasselbe ist in qualitativer Hinsicht dem aus Roggen oder Kartoffeln gewonnenen Fuselöl gleich und zum großen Teil ein Gemisch von Isoamyl- und optisch aktivem Amylalkohol. Außerdem fanden Verf. noch 9,8 % Isobutylalkohol, etwa 2,7 % Normal-Propylalkohol und in sehr geringen Mengen Normal-Hexylalkohol (?), Acetaldehyd, zusammengesetzte Äther und Furfurol.

Furfurol im Feinsprit. C. Nagel⁴ stellte fest, daß beim Aufbewahren von Spiritus in Holzfässern Furfurol in diesen überging. Der Furfurolgehalt des Holzes rührt, wie Verf. nachwies, vom Erhitzen der Holzstäbe bei der Herstellung der Fässer her, wobei sich in der erhitzten Schicht Furfurol bildet.

Hefe.

Zur Einführung von Preßhefen vom sparrigen Typus; von P. Lindner⁵. Nach Verfs Untersuchungen scheint der sparrige Preßhefetypus weit verbreitet zu sein. Die Unterschiede im Wachstum gegenüber untergäriger Bierhefe kommen schon nach 24 Stunden zum Vorschein, um nach 48 Stunden und später wieder zu verschwinden, indem dann auch die sparrigen Sproßverbände in die einzelnen Glieder zerfallen.

Über die Triebkraft der Hefe; von N. Wender und D. Lewin⁶. Die Triebkraft der Hefe setzt sich zusammen aus dem durch Spaltung des Zuckers erzeugten, sowie aus dem bei der Selbstgärung der Hefe entstandenen Kohlendioxyd und den übrigen Gasen der Teiggärung. Man versteht unter Triebkraft die Fähigkeit der Hefe, den Teig hochzuheben und so ein voluminöses Gebäck zu liefern. Zu ihrer Feststellung dienen die

1. Analyst 1904, 149; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 235. 2. Chem.-Ztg. 1904, 301. 3. Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1903, 207. 4. Ztschr. Spiritus-Ind. 1903, 353. 5. Ebenda 1904, 225. 6. Österr. Brennerei-Ztg. 1904, No. 7; d. Pharm. Centralh. 1904, 958.

Teiggärungs- und die Backversuche. Je größer die Gärungsenergie einer Hefesorte ist, um so größer ist auch ihre Triebkraft. Indessen ist hierunter nur die in Teig entwickelte Gärungsenergie zu verstehen, denn die untergärigen Brauereihefen besitzen, trotz hoher Gärkraft in Bierwürze, doch nur sehr geringe Triebkraft, da sie empfindlich gegen hohe Temperaturen sind und keine diastatischen Fermente enthalten. Sie sind daher als Backhefen minderwertig. Während der Hauptgärung, dem Aufgehen des Teiges, werden die leicht vergärbaren Zuckerarten in Alkohol und Kohlendioxyd gespalten. Durch Anwendung geeigneter Nährböden, wie diastasereicher Maischen, lassen sich vielleicht Hefenrassen von hoher Triebkraft züchten.

Der Nachweis von Bierhefe in Preßhefe mittels der biologischen Analyse und der Einführung eines bestimmten Hefentypus in der Preßhefefabrikation; von P. Lindner¹. Verf. empfiehlt die biologische Tröpfchenkultur und zwar, indem man mit der Feder keine Striche, sondern Tröpfchen macht. Den verschiedenen anscheinend so gleich geformten Hefezellen sind, wie aus den Keimungsbildern im hängenden Tröpfchen ergibt, verschiedene Sprossungstendenzen eigentümlich und diese kommen schon in den ersten Anfängen zum Ausdruck. Nach 24 Stunden kann das Resultat aus den Keimungsbildern abgelesen werden. Finden sich gleichartige Keimungsbilder, so ist zunächst die Einheitlichkeit der Hefeprobe nachgewiesen, führt der Sproßmodus außerdem noch zum Typus des sparrig verästelten Sproßbäumchens, dann ist auch kein Zweifel, daß eine einheitlich zusammengesetzte Oberhefe vorliegt. Verf. hat noch bei keiner untergärigen Bierhefe sparrige Sproßbäumchen bei der Keimung beobachtet. Nach Ansicht Verfs. sollten die Preßhefefabrikanten durch eine gegenseitige Übereinkunft den sparrig wachsenden Hefetyp obligatorisch machen, da dadurch die Schwierigkeit, welche die Kontrolle des Mischverbotes bisher hatte, aufhöre.

Das Hefefett haben O. Hinsberg und E. Roos² einer näheren Untersuchung unterworfen. Zur Herstellung desselben muß das alkoholische Hefeextrakt mit Äther und verdünnter Natronlauge geschüttelt werden. Von festen Fettsäuren ist im wesentlichen Palmitinsäure vorhanden, daneben in kleiner Menge eine Säure von höherem Kohlenstoffgehalte. Es läßt sich jedoch noch nicht sagen, ob es Stearinsäure ist. Anzeichen für das Vorhandensein einer Säure $C_{18}H_{36}O_2$ wurden nicht gefunden. Das früher dafür angesehene Präparat bestand wahrscheinlich aus mit etwas Ölsäure verunreinigter Palmitinsäure. Es ergab sich ferner, daß das Hefefett bzw. die darin enthaltenen Säuren die Träger der medizinischen Wirkungen der Hefe sind, und da die gesättigten Fettsäuren des Hefefettes in kleinen Gaben keine ausgesprochene pharmakologische Wirksamkeit haben, muß diese den ungesättigten Fettsäuren zugeschrieben werden.

Gärversuche mit Preßsaft aus obergäriger Hefe stellten Harden und Yonny³ an. Als deren Ergebnis ist festzustellen, daß der einzige, unverkennbar vorhandene Unterschied zwischen den von ihnen aus obergäriger Hefe und den von Buchner aus untergäriger Hefe dargestellten Preßsäften in der geringen Intensität der Gärung liegt, welche der Preßsaft aus obergäriger Hefe in Glykoselösungen hervorruft. In jeder anderen Beziehung scheinen sich die beiden Arten von Preßsäften völlig gleich zu verhalten. Die chemische Veränderung, welche bei der Vergärung der Glykose eintritt, scheint eine wirkliche »alkoholische Gärung« zu sein, bei der sich annähernd gleiche Mengen Kohlendioxyd und Alkohol bilden.

1. Wochenschr. Brauerei 1904, 237.

2. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 286.

3. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 37, 1052.

Essig.

Nachweis des Ursprunges verschiedener Essigsorten; von Divai¹.

Man findet im Handel Essigsorten, die aus Wein, Zucker, Wein-geist, Apfelwein, Birnenmost oder Bier bereitet sind. Der gebräuchlichste ist bekanntlich der aus Weingeist gewonnene Essig. Zur Erkennung des Ursprunges hat Verf. eine Tabelle aufgestellt, nach welcher er die verschiedenen Essigsorten unterscheiden will. Die Bestimmung des Essigsäuregehalts soll durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ N-Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator erfolgen; das Extrakt soll durch Eintrocknen einer gewissen Menge Essigs bei 100° bestimmt werden.

6—9 g Essig- säure in 1 l Essig	17—20 g Trockenextrakt in 1 l	Der mit Natron- lauge neutrali- sierte Essig re- duziert Fehling- sche Lösung nicht	Wein	Der Essig scheidet auf Zusatz des doppelten Volumens Alkohol weder gummiartige Stoffe noch Dextrin ab; er enthält Weinstein.
		Der neutrali- sierte Essig re- duziert Fehling- sche Lösung	Zucker	Auf Zusatz des doppelten Volumens Alkohol entsteht ein Niederschlag. Wein- stein ist nicht vor- handen.
	Extraktgehalt geringer, unter 15 g in 1 l		Wein- geist	Frei von Weinstein.
2—3 g Essig- säure in 1 l Essig	50—60 g Trockenextrakt in 1 l; dasselbe riecht nach Malz		Bier	Das doppelte Volumen Alkohol ruft in dem Essig einen reichlichen Niederschlag hervor; Weinstein fehlt.
3—4 g Essig- säure in 1 l Essig	14—16 g Trockenextrakt in 1 l von röt- licher Farbe, ad- stringierendem Geschmacke und eigenartigem Geruche	Geruch des Extraktes nach Birnen	Birnen- most	Beide Essigsorten geben mit Bleiessig gelbe Niederschläge.
		Geruch des Extraktes nach Äpfeln	Apfel- wein	

Zur Bestimmung der freien Schwefelsäure in Handelssessigsäure empfiehlt C. Rossi² 10 ccm der Essigsäure (etwa 40 %ig.) in 6,5 ccm Aceton mit $\frac{1}{10}$ N-Natronlauge und Methylorange als Indikator zu titrieren, wobei direkt die Menge der vorhandenen Schwefelsäure gefunden wird. In wässriger Lösung reagiert nämlich Essigsäure mit Methylorange, dagegen ist letzteres indifferent gegen Essigsäure in einem Lösungsmittel, das den Dissoziationsgrad und die Menge der H-Jonen vermindert. Bei Gegenwart von starken anorganischen Säuren, deren Dissoziationsgrad durch das angewandte Lösungs- mittel (Alkohol, Formaldehyd oder Aceton) kaum vermindert wird, bewirken die H-Jonen dieser Säuren eine Farbenveränderung des Methylorange.

1. Arch. méd. d'Angers 1904, Febr.

2. L'Industria chimica 1904, 253.

Apfelweinessig und Vorschläge für Reinheitsnormen; von A. E. Leach und H. C. Lythgoe¹. Verff. untersuchten eine Reihe von reinen Proben und stellen auf Grund der Ergebnisse zur Beurteilung von Apfelweinessig folgende Normen auf: Niedrigstgehalt an Säure 4,5 %, an Extrakt 2 %, an Asche 6 % vom Extrakt, Höchstgehalt an Zucker 25 % vom Extrakt. Saccharose soll im Essig nicht enthalten sein. Die Alkalinität der Asche soll mindestens 6,5 ccm N-Säure auf 1 g Asche betragen. Von den Phosphaten der Asche soll mindestens die Hälfte wasserlöslich sein und die Polarisation soll zwischen — 0,1 bis — 4° Ventzke betragen. Die Reaktion auf Äpfelsäure muß positiv ausfallen. Für eine gewöhnliche Handelsanalyse genügen die Bestimmung der Säure, des Extraktes, die Polarisation und der Nachweis der Äpfelsäure.

Zum Nachweis von Äpfelsäure im Essig verfährt man nach A. E. Leach² in der Weise, daß man in einem Reagensglase zu dem Essig einige Tropfen einer 10 %ig. Chlorcalciumlösung zusetzt und mit Ammoniakflüssigkeit leicht alkalisch macht. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert. Gibt man dann zum Filtrate die dreifache Menge Alkohol, so bildet sich bei Gegenwart von Äpfelsäure ein dicker, flockiger Niederschlag, der sich bald zu Boden setzt. Essig aus Apfelwein ist in Amerika vielfach Gegenstand der Fälschung; unter 270 untersuchten Proben waren 178 Fälsifikate.

Wasser.

Chemische und bakteriologische Untersuchungen des Trinkwassers der Stadt Bern; von J. Thomann³. Das Wasser enthält im Liter 290 mg Trockenrückstand, 210 mg Glührückstand, 5,2 mg Chlor, 2,0 mg Oxydierbarkeit, Härte 21 franz. Grade, Sulfate und Nitrate kaum nachweisbare Spuren, Salpetrige Säure und Ammoniak nicht direkt nachweisbar.

Zur Wasserentnahme aus tiefen Gewässern empfiehlt E. Fricke⁴ eine etwa 2 Liter fassende Blechflasche mit einem Gummipfropfen zu verschließen, durch den in das Innere hinein eine zu einer Kapillare ausgezogene Glasröhre führt. Durch Beschwerung der Flasche mit einem Gewichte von etwa 80 Pfund erreicht man, daß die Flasche schnell nach unten befördert wird, wobei nur einige wenige Tropfen in die Flasche gelangen. Nach etwa 10 Minuten ist die Flasche meistens etwa bis zur Hälfte gefüllt.

Über die technische Wasseranalyse; von W. E. Ridenour⁵. Verff. schlug unter anderem auf Grund seiner Erfahrungen vor, das Magnesium nicht als Sulfat, sondern soweit als möglich als Karbonat zu berechnen. Der Rest der Kohlensäure wird als Calciumkarbonat berechnet und dies von dem gefundenen Calciumoxyd abgezogen. Der Rest von diesem wird als Calciumsulfat angegeben. Ein etwaiger Rest von Schwefelsäure wird als Natriumsulfat angeführt.

Über den Stand der Beurteilung von Trink- und Abwasser nach der chemischen Analyse; von J. König⁶.

- | | |
|--|---|
| 1. Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, 375. | 2. State Board of Health of Massachusetts 1908, 482. |
| 1904, II, 198. | 3. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, 1167 |
| 4. Chem.-Ztg. 1904, 1167 | 5. Amer. Journ. Pharm. 1904, 121. |
| 6. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 64. | |

Über die Beurteilung des Wassers vom bakteriologischen Standpunkte; von R. Emmerich¹.

Die Gärungsprobe als Hilfsmittel bei der Trinkwasseruntersuchung empfiehlt C. Eijkman² anzustellen. Man unterwirft das zu prüfende Wasser unter Zusatz von geeignetem Nährmaterial und von Glukose einem Gärversuch bei 46°. Hierbei wird aus Wasser, das zuverlässig vor Berührung mit Fäkalien geschützt war, kein Gas entwickelt, während bei solchem Wasser, bei dem eine derartige Berührung sicher oder wahrscheinlich war, mehr oder weniger kräftige Gasentwicklung auftritt. Ob diese immer durch Kolibazillen verursacht wird, ist mit Sicherheit nicht festzustellen gewesen.

Über einen interessanten Fall von Brunnen-Verunreinigungen; von A. Bömer³.

Eine neue Methode zur Bestimmung der sichtbaren Verunreinigung von Fluß- und Abwasser; von K. Kiesskalt⁴. Verf. empfiehlt ein Verfahren, das auf der Bestimmung des Verlustes beruht, welchen das Licht beim Durchgang durch eine trübe Flüssigkeit erleidet. In einem verdunkelten Zimmer bringt man das Wasser in einen etwa 20 cm langen, 7 cm weiten Zylinder aus geschwärztem Blech, der oben offen, unten mit einer Glasplatte geschlossen ist, und läßt die Strahlen einer kleinen Glühlampe, oder einer gleichmäßig brennenden Lampe (mit Hilfe eines Spiegels) von oben hindurch auf ein weißes Papier fallen. Es wird zunächst 5 cm hoch reines Wasser eingebracht und die Intensität des auf das Papier auffallenden Lichtes in Meterkerzen bestimmt; dann bringt man das zu prüfende Wasser in gleich hoher Schicht hinein und bestimmt wiederum die Intensität des Lichtes. Der Lichtverlust wird als Absorptionskoeffizient berechnet, oder besser in Prozenten angegeben.

Zur Bestimmung der oxydierbaren Stoffe im Wasser empfiehlt P. Soltsien⁵ das zu untersuchende Wasser, wenn es durch Stehenlassen sich nicht klären will, statt durch Filtrierpapier, durch geblühten Asbest zu filtrieren. Verf. machte fernerhin noch darauf aufmerksam, daß Filtrierpapiere, auch die besten aschefreien, stets Ammoniak und Salpetersäure an das Filtrat abgeben. Diesem Umstande ist auch bei anderen Untersuchungen (Milchserum, Wein) Beachtung zu schenken.

Zur Bestimmung des Permanganatverbrauchs eines viel Chloride enthaltenden Wassers gab Ruppin⁶ ein Verfahren an. Bei der Reduktion von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung übt selbst ein Kochsalzgehalt, der 8000 mg Chlor im Liter entspricht, keinen Einfluß aus. Liegt jedoch ein Gemisch von Chloriden vor, so genügt schon ein 1 %iger Salzgehalt um nach dem Ansäuern er-

1. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 77. 2. Centralbl. f. Bakt.- u. Parasitenk. 1904, Abt. I, 742. 3. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 87. 4. Hyg. Rundsch. 1904, 1086. 5. Pharm. Ztg. 1904, 156. 6. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 418.

hebliche Differenzen zu geben unter Entwicklung von Chlor. Zur Vermeidung von Fehlern setzt Verf. auf den Oxydationskolben einen eingeschliffenen Kugelaufsatz, der einen Verschuß des Kolbens mit 10%iger Kaliumjodidlösung ermöglicht. Die Oxydation geschieht in der vorgeschriebenen Weise. Dann wird auf 60° C. abgekühlt, angesäuert und der Aufsatz aufgesetzt. Ist die rote Farbe des Permanganates verschwunden, so läßt man durch den Aufsatz 5 ccm Kaliumjodidlösung eintreten, kühlt auf Zimmertemperatur ab, spült den Inhalt des Aufsatzes in den Kolben und titriert mit $\frac{1}{100}$ -N-Thiosulfatlösung oder setzt 10 ccm Thiosulfatlösung zu und titriert mit $\frac{1}{100}$ -N-Jodlösung zurück. Permanganat- und Thiosulfatlösung werden auf die Jodlösung eingestellt. Das Verfahren soll gut übereinstimmende Werte liefern.

Zur Bestimmung der Chloride, Nitrate und Nitrite im Wasser empfehlen R. R. Tatlock und R. T. Thomson folgende Methoden. Moor- und Sumpfwässer, sowie eisenhaltige Wässer verursachen bei der Titration des Chlors mit Silbernitratlösung Schwierigkeiten. Verff. empfehlen derartige Wässer zunächst mit gebrannter Magnesia zu schütteln zur Neutralisation der Säuren und Ausfällung der Eisensalze und dann mit Silberlösung zu tritrieren. Zur Ausfällung der Eisensalze setzt man zweckmäßig noch etwas Wasserstoffsuperoxyd zur Überführung der etwa vorhandenen Ferro- und Ferriverbindungen. — Zur Bestimmung der Nitrate bei Gegenwart von Chloriden und organischen Substanzen empfiehlt Verf. zur Entfernung der Chloride 100–200 cm Wasser mit einer genügenden Menge Silberoxyd zu schütteln, darauf 0,1 g Aluminiumsulfat und einen Überschuß von gebrannter Magnesia hinzuzufügen und 1 bis 2 Minuten zu schütteln. Alsdann filtriert man durch ein trocknes Filter und bestimmt in 50–100 cm des klaren farblosen Filtrates nach dem Eindampfen die Salpetersäure mit Phenolsulfosäure. Etwa vorhandene Nitrite kann man in einer andern Probe durch Wasserstoffsuperoxyd zu Nitraten oxydieren, letztere mit Phenolsulfosäure bestimmen und aus der Differenz der ersten und zweiten Bestimmung die Menge derselben berechnen.

Eine tragbare Vorrichtung für die Bestimmung der Kohlensäure, des gelösten Sauerstoffs und der Alkalinität von Trinkwasser an Ort und Stelle hat Fr. B. Forbes² konstruiert.

Die direkte Bestimmung der freien Kohlensäure in natürlichen Wässern; von A. Mc. Gill³. Verf. empfiehlt die Bestimmung gleich an Ort und Stelle auszuführen und folgenden einfachen Apparat zu benutzen. Starkwandige Flaschen von widerstandsfähigem Glase werden derart mit Glasperlen angefüllt, daß jede Flasche noch 30 ccm Flüssigkeit fassen kann. Die Reinigung der Flaschen nach dem Gebrauch geschieht durch Ausspülen mit kohlensäurefreiem Wasser. Als Absorptionsflüssigkeit dient $\frac{1}{100}$ N-Barytlaug oder Natron-

1 Journ. Soc. Chem. Ind. 1904. 428. 2 Journ. Amer. Chem. Soc. 1904. 382; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905. I. 52. 3 Journ. Amer. Chem. Soc. 1904. 188; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904. II. 285.

lauge, welche in ganz gefüllten 500 ccm-Flaschen mitgeführt wird. Die Absorptionsflaschen sind mit doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, durch welche ein unten verengtes Rohr bis fast auf den Boden reicht, während ein zweites Rohr unter dem Stopfen mündet. 3 oder 4 dieser Flaschen werden durch Gummischläuche von der Länge verbunden, daß ein kräftiges Schütteln der Flaschen möglich ist. Vom Wasser werden 500 ccm oder bei kohlenensäurereichem 250 ccm angewendet. In jede Absorptionsflasche werden 10 ccm der Barytlauge, welche vorher mit Phenolphthalein rot gefärbt wurde, eingefüllt. Die freie Kohlensäure wird durch Aspiration oder Durchblasen von Luft, welche vorher über Aetznatron von Kohlensäure befreit wurde, aus dem Wasser frei gemacht und in die Absorptionsflaschen übergetrieben. Das Wasser wird vorher mit etwas Phenolphthalein versetzt, welches durch auftretende Rotfärbung den Beginn der Zersetzung der im Wasser etwa enthaltenen Bikarbonate und die damit beginnende Entwicklung von halbgebundener Kohlensäure anzeigt. Der Luftstrom wird so geregelt, daß in der Sekunde nicht mehr als 5 Blasen durchstreichen. Durch kräftiges Schütteln der mit Glasperlen beschickten Absorptionsflaschen wird eine schnelle und vollständige Absorption der Kohlensäure durch die Barytlauge erreicht.

Zur kolorimetrischen Bestimmung von Ammoniak im Wasser mittels des *Neßlerschen Reagens* hat H. Büeler-de Florin¹ einen besonderen kleinen Apparat konstruiert. An Stelle der Vergleichslösungen verwendet Verf. gefärbte Glasscheiben von 40 bis 60 mm im Quadrat und einer Dicke von 2,5 mm. Zur Herstellung von Vergleichslösungen fand Verf. im Ferrinitrat eine geeignete Substanz, jedoch ist die Haltbarkeit der verdünnten (2,5‰ig) Lösung eine beschränkte, nach etwa 4,5 Wochen ist dieselbe zu erneuern.

Verfahren zur Bestimmung des Ammoniak- und Proteinstickstoffs im Wasser; von J. Effront². Das Verfahren beruht auf der Reduktion von Alkalihypochlorit zu Chlorid durch Ammoniak und Albuminoidsubstanzen und zwar geschieht die Bestimmung chlorometrisch.

Vergleich einiger Methoden zur quantitativen Bestimmung von Salpetersäure im Wasser; von A. F. Dokutschajew³. Auf Grund einer Reihe paralleler Salpetersäurebestimmungen im Wasser nach den Methoden von Marx-Trommsdorf, Schulze-Tiemann, Grandval-Lejoux, Kostjamine und Noll kam Verf. zu dem Ergebnis, daß die Methoden von Schulze-Tiemann und Noll die brauchbarsten sind und nicht abhängig sind von den etwaigen Beimengungen des Wassers. Bei reinen Wässern kann man mit Erfolg die Methode von Grandval-Lajoux anwenden, während die Resultate, welche nach der Methode von Marx-Trommsdorf erhalten werden, unbeständig sind und die Methode von Kostjamine in der vom Autor angegebenen Art überhaupt nicht anwendbar ist.

Sprengels Methode zur kolorimetrischen Bestimmung der Nitrats; von L. W. Andrews⁴. Die bei der zuerst von Sprengel angegebenen Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Salpetersäure im Trinkwasser mit Phenol und konz. Schwefelsäure entstehende Gelbfärbung ist nach Verf. auf die Bildung von Nitrophenolsulfosäure zurückzuführen. Da eine bestimmte

1. Chem.-Ztg. 1904, 1264, Abbild. 2. Monit. Scientifique 1904, 669; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 487. 3. Russki Wratsch 1904, 26. 4. Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, 388.

Menge Stickstoff in Form von p-Nitrophenol dieselbe Tiefe der Färbung gibt wie in Form o-Nitrophenolsulfosaurem Kalium, so kann man erstere zur Herstellung von Vergleichslösungen benutzen. Eine Lösung von 0,993 g p-Nitrophenol im Liter enthält 0,1 mg Stickstoff in 1 ccm.

Über eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung von Phosphaten bei Gegenwart von Kieselsäure im Wasser; von O Schreiner¹. Verf. fand, daß Kieselsäurelösungen die mit Ammoniummolybdat in salpetersaurer Lösung eintretende Gelbfärbung nur halb so stark geben, wenn man die Kieselsäure- und Molybdatlösung zunächst mit einander vermischt, und erst nach einer Stunde die Salpetersäure hinzugibt. Phosphorsäurelösungen zeigen diesen Unterschied nicht. In Ausführung der Bestimmung bringt man 50 ccm der zu untersuchenden Lösung mit 5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,07) und 4 ccm 5%ig. Ammoniummolybdatlösung in einen Kolorimeter, füllt auf 100 ccm auf und läßt 20 Minuten stehen. Zum Vergleich wendet man eine Natriumphosphatlösung an. 0,5045 g frisch umkristallisiertes Natriumphosphat werden unter Zugabe von 100 ccm Salpetersäure zu 1 l gelöst; 10 ccm dieser Lösung (= 1 mg Pr. 05) werden auf etwa 80 ccm verdünnt, 9 ccm Salpetersäure und 8 ccm Ammoniummolybdatlösung hinzugefügt und auf 100 ccm gebracht. Die so gefundene Kolorimeterzahl sei a. Alsdann werden weitere 50 ccm Lösung mit derselben Menge Molybdatlösung vermischt, nach einer Stunde mit der obigen Salpetersäuremenge versetzt und nach dem Auffüllen auf 100 ccm nach 20 Minuten kolorimetrisch geprüft. Ist die jetzt gefundene Kolorimeterzahl b, so ist die Kieselsäurezahl $2(a-b)$ und die Phosphorsäurezahl $= a - 2(a-b) = 2b - a$. Die vorhandene mg erhält man durch Multiplikation der Kieselsäurezahl mit 0,00525 und der Phosphorsäurezahl mit 0,01. A. T. Lincoln und P. Barker haben das Verfahren von Schreiner nachgeprüft und gefunden, daß dasselbe gute Resultate gibt, wenn Phosphorsäure und Kieselsäure ungefähr in gleicher Menge vorhanden sind, oder wenn erstere überwiegt. Bei einem Überschuß von Kieselsäure, wie er im Wasser häufig vorkommt, erhält man gute Resultate, wenn man soviel Phosphorsäure zusetzt, daß der Kieselsäuregehalt erreicht oder überstiegen wird.

Zur Härtebestimmung in Wässern; von Fr. Auerbach². Von der direkten Bestimmung der bleibenden Härte ist man deswegen abgekommen, weil die Vollständigkeit der Ausfällung der Karbonate von der Kochdauer und anderen Versuchsbedingungen abhängt und bei Anwendung von Glas- und Porzellangefäßen durch die Angreifbarkeit des Materials erhebliche Fehler entstehen. Zweckmäßiger ist es daher, das neuere Verfahren der Bestimmung der Gesamthärte aus dem Gesamtgehalt an Calcium und Magnesium (berechnet als CaO) und der vorübergehenden Härte aus der an die vorhandene Kohlensäure gebundenen Menge Calcium und Magnesium.

Über eine neue Härtebestimmungsmethode für Wasser; von L. Legler³. Verf. empfiehlt zur gleichzeitigen Bestimmung von Kalk und Magnesium dem Wasser eine bestimmte Menge Kaliumoxalat und Natriumhydroxyd zuzusetzen, wodurch der Kalk als Oxalat, die Magnesia als Hydroxyd gefällt werden. Der Überschuß wird alsdann mit Kaliumpermanganat bzw. Säure zurücktitriert und aus dem Verbrauch Kalk bzw. Magnesia berechnet. Vorher ist das Wasser jedoch von Karbonaten zu befreien, am besten durch Neutralisation mit $\frac{1}{10}$ N-Salzsäure in der Siedehitze unter Anwendung von Methylorange als Indikator. Dem neutral ge-

1. Journ. Amer. Chem. Soc. 1903, 1056. 2. Ebenda 975. 3. Chem.-Ztg. 1904, 16. 4. Pharm. Centralh. 1904, 585.

machten Wasser fügt man jetzt eine bestimmte, jedenfalls überschüssige Menge der Fällungsflüssigkeit hinzu, welche man durch Lösen von 30 g neutralem Kaliumoxalat und 8 g (kohlenensäure-freiem) Natriumhydroxyd zu 1 l herstellt, eine Lösung, von welcher 5 ccm zur Fällung von etwa 50 mg Kalk (CaO) und 20 mg Magnesia (MgO) ausreichend sind. Man kocht die Flüssigkeit kurze Zeit, füllt sie nach dem Erkalten auf ein bestimmtes Volumen (etwa 100 ccm) auf und verwendet von dem klaren Filtrate den einen Teil zur Bestimmung von Magnesia, den anderen zu der von Kalk in der Weise, daß man ersterenfalls die Flüssigkeit mit einem Überschuß von $\frac{1}{10}$ N-Schwefel- oder -Salzsäure versetzt, aufkocht und unter Zugabe eines Tropfens Rosolsäure oder Phenolphthalein genau neutralisiert, und letzterenfalls den anderen Flüssigkeitsanteil nach erfolgtem Ansäuern und Erwärmen mit einer Kaliumpermanganatlösung von bestimmtem Gehalt titriert.

Die Seifentitration stark eisenhaltiger Brunnenwässer ist nach Untersuchungen von A. Gawalowski¹ unzulässig. Die Härte ist in solchen Fällen durch die Gewichtsanalyse zu ermitteln. Annähernde, aber nicht befriedigende Resultate erhält man, wenn man das zu untersuchende Wasser mit N-Salzsäure oder -Schwefelsäure neutralisiert, dann Kaliumferricyanid im Überschuß hinzufügt, $\frac{1}{3}$ bis 1 Tag stehen läßt, filtriert und in einem aliquoten Teil unter Berücksichtigung der Volumenvergrößerung durch den Zusatz von Ferricyankalium und Säure mit Seifenlösung die Härte bestimmt.

Über die vorübergehende Härte des Wassers; von P. Soltsien². Verf. bewies seine früher schon ausgesprochene Ansicht, daß die Alkalinität des Rückstandes gewöhnlicher Wässer zumeist durch Magnesiumkarbonat bedingt ist, nur zum geringsten Teile durch Natriumkarbonat an verschiedenen Beispielen. Ferner regte Verf. an, statt der Bezeichnung »vorübergehende Härte« allgemein den Ausdruck »Karbonathärte« einzuführen, und schließlich berichtete er über das Verhalten von Magnesiumkarbonat, Kalkwasser und Natriumbikarbonat zu einigen Indikatoren.

Über eine neue Bestimmung der Eisenbestimmung im Grundwasser; von v. Feilitzsch³. Die Erscheinung, daß im Wasser gelöste Schwermetalle bei der Filtration durch Watte durch letztere energisch zurückgehalten werden, hat G. Frerichs⁴ zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Schwermetallen in Wasser benutzt. Auf Veranlassung von G. Frerichs wendete Verf. dieses Verfahren zur Bestimmung von Eisen im Grundwasser in folgender Weise an: Filterröhrchen (von der Form der Allihn'schen) werden etwa 5 cm mit eisenfreier Watte beschickt und letztere mit destilliertem Wasser befeuchtet. Alsdann werden 100 ccm des zu untersuchenden Wassers durchfiltriert, etwas Luft durchgezogen, um Ferro- in Ferriverbindungen überzuführen, und schließlich 10 ccm

1. Ztschr. f. analyt. Chem. 1904, 533.

2. Pharm. Ztg. 1904, 218.

3. Journ. f. Gasbel. u. Wasserver. 1904, 502.
f. d. S 159.

4. Dies. Bericht 1902, 651,

angesäuerte Rhodankaliumlösung aufgegossen. Bei Gegenwart von Eisen entsteht eine mehr oder weniger starke Rotfärbung der Watte. Um den kolorimetrischen Vergleich zu ermöglichen, wäscht man die so behandelte Watte mit destilliertem Wasser aus, fängt aber das Filtrat nicht früher auf, als bis die Rotfärbung an der untersten Schicht der Watte zu erkennen ist. Alsdann fängt man 20 ccm Filtrat auf, die bis zu einem Eisengehalt von 2,5 mgr. im Liter alles im Filter vorhandene Eisen enthalten und direkt zum kolorimetrischen Vergleich dienen können. Zur Abhaltung von Eisenhydroxydflocken ist es ratsam ein Vorfilter von Glaswolle oder Asbest anzuwenden. Durch diese Methode kann man im Wasser, welches bereits eine Enteisung erfahren hat, und in welchem direkt kein Eisen mehr nachweisbar ist, den Eisengehalt hinreichend genau feststellen.

Nachweis und Bestimmung des Mangans im Trinkwasser; von G. Baumert und P. Holdefleiss¹. Verff. empfehlen zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Mangans im Wasser eine Methode, die eine sinngemäße Umkehrung der zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs vermittels Manganchlorür darstellt. Das mit Salzsäure oder Schwefelsäure neutralisierte Wasser wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, 5 Minuten lang öfters umgeschüttelt und der Stöpsel der Flasche gelüftet, alsdann Jodkalium hinzugefügt und langsam Salzsäure, bis sich der flockige Niederschlag gelöst hat. Das nunmehr ausgeschiedene Jod wird mit $\frac{1}{1000}$ N-Thiosulfatlösung titriert.

Beiträge zur Kenntnis des Vorkommens von Crenothrix polyspora in Brunnenwässern; von A. Beythien, H. Hempel und L. Kraft². Durch ihre Beobachtungen und Untersuchungen kamen Verff. zu dem Ergebnis, daß durch den Mangangehalt des Wassers Crenothrix polyspora in ihrem Wachstum gefördert wird, wenn nicht gar ein Mangangehalt des Wassers zum Wachstum derselben erforderlich ist. In mehreren Brunnen, deren Wasser manganfrei war, konnte Crenothrix nicht gefunden werden, in solchen, die ein manganarmes Wasser enthielten, fanden Verff. einige Male geringe Abscheidung von Crenothrix, während in dem manganreichsten Brunnen sich auch die stärkste Wucherung von Crenothrix entwickelte.

Die Aufnahme von Blei durch Wasser; von C. Guldensteeden-Egeling³. Man nimmt an, daß die Bleiröhren der Wasserleitungen von hartem Wasser nicht angegriffen werden, weiches Wasser in denselben dagegen bleihaltig wird. Verf. kam zu anderem Ergebnis. Das Wasser einer gewöhnlichen Brunnenpumpe, die schon Jahre lang in Gebrauch war, enthält, obgleich es eine starke Reaktion auf Calcium gab, doch etwa 1,5 mg Blei im Liter. Die chemische Untersuchung ergab 195 mg Schwefelsäure im Liter, welche mit dem größten Teile des Calciums das Sulfat gebildet hat. Kohlensäure war nicht vorhanden. Verf. bestätigt demnach die Resultate der Untersuchungen von C. Helier (Ursache und Beseitigung des Bleiangriffs durch Leitungswasser. Dessau 1888), daß das Lösungsvermögen des Wassers bestimmt wird durch gleichzeitige Anwesenheit von Kohlen-

1. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1904, II, 177. 2. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1904, I, 215. 3. Pharm. Weekbl. 1904, No. 26.

säure und Luft, und daß die größere Härte des Wassers ohne Einfluß ist, ferner die von Müller¹, denen zufolge nur die Bikarbonate der Alkalien und Erdalkalien eine schützende Lage auf das Blei absetzen, während die Sulfate, Chloride, Nitrate, Ammoniak und organische Substanzen in dieser Beziehung vollständig indifferent sind.

Über die Verwendbarkeit verschiedener Rohrmaterialien für Hauswasserleitungen mit besonderer Berücksichtigung der Bleiröhren; von G. Kühnemann².

Untersuchung und Beurteilung von Wasser; von A. Robin³. Verf. empfiehlt neben der chemischen Untersuchung auch gewisse Mengen, 1 ccm oder weniger auf verschiedenen Nährsubstraten: Gelatine, Nährstoff Heyden, Lakmus-Laktose-Agar, Karbolsäure-Laktose-Agar und Neutral-Rot-Laktose-Bouillon wachsen zu lassen. Ein Wasser, welches nach der chemischen Analyse organische Verunreinigung zeigt, welches außerdem eine große Zahl Bakterien auf Gelatine und eine beträchtliche Zahl auf Lakmus-Laktose-Agar, auf Karbolsäure-Laktose-Agar, ferner rote Kolonien auf ersterer und Gasbildung und die charakteristische Reaktion mit Neutral-Rot-Laktose-Bouillon gibt, ist als zweifellos durch Abfallstoffe verunreinigt zu bezeichnen.

Ein Beitrag zur quantitativen bakteriologischen Wasseruntersuchung; von H. Clauditz⁴. Ruata⁵ hat früher eine neue Methode der quantitativen Keimbestimmung im Wasser empfohlen, die hauptsächlich darin besteht, das zu untersuchende Wasser in zahlreichen verschiedenen Verdünnungen zu Kulturplatten zu verarbeiten. Er hatte beobachtet, daß, wenn er ein und dasselbe Wasser in weniger und stärker verdünntem Zustande auf Platten brachte, nach Berechnung auf 1 ccm Wasser die Platten mit den stärksten Verdünnungen auch regelmäßig die höchsten Keimziffern ergaben. Es wurde z. B. bei der Verdünnung 1 : 100 000 gegenüber den schwachen das 15—66 000fache ermittelt. Bei Nachprüfung der Ruataschen Versuche ist der Verf. zu folgenden Ergebnissen gelangt: Es richtet sich der Grad der Verdünnung nach der Beschaffenheit des Wassers. Hierbei ergaben dann die Platten das höchste Resultat, deren Kolonien man nach einer Beobachtungsdauer von 15 Tagen direkt, event. unter Zuhilfenahme der Lupe zählen kann. Für die praktische Wasserdiagnose würde aber eine Beobachtungsdauer von ca. 4 Tagen genügen, um den Grad der Verunreinigung eines Wassers zu erkennen. Hierbei jedoch ist in geeigneten Fällen die mikroskopische Plattenzählung der makroskopischen vorzuziehen, da mit dem Mikroskop auch die kleinen Kolonien gezählt werden, welche dem unbewaffneten Auge bzw. der Lupe entgehen. Je höhere Verdünnungen angewandt werden, desto größer wird die Zahl der für sie auf 1 ccm berechneten Ko-

1. Journ. f. prakt. Chem. 36, 317.

2. Viertelj.-Schr. f. ger. Med. u. öff. San.-Wesen 1904, 314; Apoth.-Ztg. 1904, 295.

3. Amer. Journ. Pharm. 1904, 101.

4. Hyg. Rundsch. 1904, 665.

5. Zentralbl. f. Bakteriol. 1903 Abt. II Bd. 11 Nr. 6—9.

lonien. Jedoch sind derartig hohe Unterschiede zwischen schwachen und starken Verdünnungen, wie Ruata angibt, nicht zu erwarten.

Über das Vorkommen von Diphtheriebazillen im Trinkwasser: von F. Seiler und W. de Stoutz¹. Verf. haben sicher nachgewiesen, daß Diphtheriebazillen sich monatelang in destilliertem Wasser lebensfähig und virulent erhalten. Neuerdings haben sie gelegentlich im Trinkwasser Bakterien gefunden, die sich durch morphologisches und physiologisches Verhalten als echte virulente Diphtherieerreger erwiesen.

Über die Trinkwasserdesinfektion mit Jod nach Vaillard; von Obermaier². Nach Vaillard³ soll 0,06 g Jod pro Liter Wasser in 10–15 Minuten alle praktisch in Betracht kommenden Mikroorganismen abtöten. Bei der Nachprüfung der Methode wurde zunächst das Trinkwasser der Würzburger Wasserleitung benutzt, das 50–100 Keime im ccm enthält: dieses Wasser wurde nach Anwendung der Methode absolut steril; Mainwasser nach dem Durchfluß durch die Stadt ergab auf $\frac{1}{2}$ ccm noch 75–100 Keime. (Vaillard hatte bei Seinwasser vollkommene Sterilität beobachtet.) Bei Choleraversuchen ergab sich bei Anwendung der Methode eine Sterilität der beimpften Röhrchen; wendete man jedoch bei den scheinbar abgetöteten Kulturen das Peptonanreicherungsverfahren an, so erhielt man noch Wachstum, ein Zeichen dafür, daß die scheinbar abgetöteten Vibrionen durch das Jod nur geschädigt waren. Bei Typhus-, Coli- und Dysenteriebakterien ergab sich vollkommene Sterilität der mit Jod behandelten Röhrchen, doch führte Verf. diese Erscheinung darauf zurück, daß wir ein Anreicherungsverfahren für diese Bakterien, analog dem für Choleravibrionen, nicht kennen.

Zur Frage der chemischen Reinigung des Wassers. Anwendung von Königswasser: von B. J. Slowzow⁴. Verf. schlug die Sterilisierung von Wasser mittelst Königswassers vor. Es erwies sich, daß Typhusbazillen und Staphylokokken in Wasser von 0,07 bis 0,08% Königswasser abgetötet werden, sogar in Wasser, das 0,1% organische Substanz enthält. Der Zusatz geringer Mengen von Eisenchlorür erhöht die Wirkung der Säure. Wird das Königswasser mit Soda wieder neutralisiert, so erhält das Wasser nur einen leicht salzigen, aber keinen unangenehmen Nebengeschmack. Da, wo sich die Reinigung des Wassers nicht anders bewerkstelligen läßt, ist diese chemische Methode anwendbar. Auf 12 Litern Wasser sind zum Abtöten von Typhuskeimen 4,2 g wasserfreie Salzsäure und 4,2 g wasserfreie Salpetersäure erforderlich, dazu 19,2 g kristallisierte Soda, bei Gegenwart von Eisenchlorür noch weniger. Für 1000 Liter Wasser sind erforderlich: 1400 g Salzsäure (spez. Gew. 1,12), 540 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,40) und 1600 g Soda.

Über die Reinigung von Trinkwasser durch Ozon; von Ohlmüller⁵. Verf. gab eine durch Abbildungen illustrierte Übersicht über die verschiedenen Vorrichtungen zur Reinigung des Trinkwassers durch Ozon von Tindall, Siemens und Halske, Abraham und Marnier und anderen, und stellte eine Reihe von Leitsätzen unter Begründung derselben auf.

Reinigung und Sterilisation von Wasser mittelst des Calcium-superoxyds FR. oder des Bicalcits (Verfahren von Freyssinge und Roche); von E. Bonjeau⁶. Das von Freyssinge und Roche zur Reinigung und Sterilisation von Trinkwasser empfohlene Cal-

1. Rev. Médic. de la Suisse Romande 1904, 24. Sept.; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 483. 2. Centralbl. f. Bakter. 1904, 592.

3. Dies. Bericht 1903, 687. 4. Wojenno-med. journ. 1904, 650; d. Chem.-Ztg. Rep. 1904, 287.

5. Deutsche Vierteljahresschr. öffentl. Gesundheitspflege 1904, 132.

6. Bull. Sciences Pharmacol. 1904, 386.

ciumsuperoxyd FR. oder Bicalcit besteht aus einem weißen Pulver, welches sich leicht in Wasser löst, von folgender Zusammensetzung: Calciumperoxyd (CaO_2) 53,15%, Calciumcarbonat mit Spuren Magnesia 35,09%, Wasser 11,94%. Mit Wasser zusammengebracht liefert es Wasserstoffsuperoxyd und Calciumhydroxyd. Zur Wertbestimmung des Bicalcit an Peroxyd titriert man es in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat. Letzteres wendet man in Form einer Lösung an, welche 1 g KMnO_4 im Liter enthält. 1 ccm = 0,538 mg H_2O_2 . — Zur Sterilisation von Wasser setzt man pro Liter 0,3 bis 0,5 g des 20% Wasserstoffsuperoxyd entsprechenden Bicalcits zu, rührt um und läßt 2 bis 3 Stunden lang stehen. Nach dieser Zeit filtriert man über Braunstein, wobei man zur Beschleunigung der Filtration etwas schwefelsaure Tonerde oder Alaun zusetzen kann.

Anwendung von Kupfersulfat zur Wasserreinigung; von G. T. Moore¹. Nach Verf. Versuchen ist Kupfersulfat ein ausgezeichnetes Mittel zur Vernichtung von Algen und anderen Organismen, welche sich in Wasserreservoirs gern ansiedeln und dem Wasser dann einen unangenehmen Geschmack und einen — namentlich im Sommer — ekelhaften Geruch verleihen. Kupfersulfat zerstörte in Verdünnungen 1 : 5000000, ja sogar 1 : 8500000 die schädlichen Algen innerhalb kurzer Zeit, und Wasseranlagen, die infolge der Algenwucherungen außer Betrieb gesetzt werden mußten, konnten nach Anwendung des vom Verfasser vorgeschlagenen Kupfersulfatverfahrens wieder in Gebrauch genommen werden. Eine Schädigung der Gesundheit der Wasserkonsumenten durch Kupfer kommt bei den geringen Mengen, welche zur Anwendung kommen, nicht in Frage. Auch H. Kraemer² stellte Versuche über die Wirkung von Kupfersulfat auf Mikroorganismen an. Er ließ solches in einer Lösung von 1 : 100000 und 1 : 1000000 Teilen 48 Stunden lang bei Zimmertemperatur auf dieselben einwirken und fand, daß in ersterem Falle 99%, in zweitem Falle 90% der gesamten vorhandenen Organismen getötet waren. Sodann stellte Kraemer noch Versuche mit metallischem Kupfer an in Form dünnen Bleches und zwar 15 qcm auf je 1000 ccm Wasser. Bei 35 bis 37° waren schon nach 4 Stunden Intestinalbakterien, wie B. coli und Typhus vollständig vernichtet. Verf. ist der Ansicht, daß die Wirkung von kolloidalem Kupfer und von Kupfersulfat bei der Reinigung von Trinkwasser in quantitativer Beziehung derjenigen der Filtration gleichkommt, nur werden hier die Organismen alle getötet.

Die Bedeutung des Eisenhydroxyds bei der Trinkwasserreinigung; von P. Laschtschenkow³.

Verfahren zur Entfernung der gebundenen Schwefelsäure aus Wasser. D. R.-P. 149986 von Hans Reisert in Cöln. Pulverförmiges Baryumkarbonat wird in beständiger Bewegung erhalten und das zu reinigende Wasser kontinuierlich zwischen den in beständiger Bewegung befindlichen Teilchen des Baryumkarbonates hindurch geleitet. Dabei soll die geringe in Lösung gehende Menge des schwerlöslichen Karbonates mit den im Wasser gelösten Sulfaten Baryumsulfat bilden, das als noch schwerer löslich ausfällt. Die Löslichkeit des Karbonates wird dabei allerdings durch den Kohlensäuregehalt des Wassers erhöht⁴.

1. Amer. Journ. Pharm. 1904, 553. 2. Ebenda 1904, 574.

3. Westnik obscht. gigenyi 1904, 190; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 376.

4. Pharm. Centralh. 1904, 705.

Verfahren zur Erleichterung der Enteisung von Rohwasser. Bei den Untersuchungen über die Enteisung von Rohwässern hat es sich gezeigt, daß natürliche Wasser im allgemeinen um so leichter zu eisenen sind, je stärker ihre Alkalität ist. Besitzen die eisenhaltigen Rohwässer keine oder nur geringe Alkalität, so hilft man diesem Mangel dadurch ab, daß man die Alkalität des Wassers vor der weiteren, dem Zwecke der Enteisung dienenden Behandlung künstlich erhöht. Bei Wässern mit starkem Gipsgehalte wird man z. B. den Zusatz von kohlensaurem Natrium wählen, um zugleich eine Enthärtung mit der Alkalisierung zu verbinden. Ist das Wasser schwefelsäurereich, so empfiehlt sich eine Behandlung mit kohlensaurem Baryt. Ist eine Erhöhung der Härte nicht schädlich, so kann man die Alkalität durch Zusatz von kohlensaurem Kalk erhöhen. Man kann die Alkalisierung des Wassers mit dessen Enteisung zweckmäßig in der Weise verbinden, daß man durch ein mit Kalkbrei bespanntes, an der Luft gelagertes Kokrieseffilter einen Luftstrom leitet, um dem genügend alkaliisierten Wasser sofort durch den Luftsauerstoff das Eisen zu entziehen. D. R.-P. 148404, Dr. G. Bruhns, Charlottenburg¹.

Enteisung von Wasser. Versuche haben ergeben, daß nicht nur das Mangansuperoxyd, sondern sämtliche Oxyde des Mangans, und zwar das Manganoxydul bei Gegenwart von gasförmigem oder in Wasser aufgelöstem Sauerstoff, die übrigen Oxyde auch ohne Gegenwart von Sauerstoff, auf das in Rohwässern enthaltene Eisen kräftig ausscheidend einwirken, wenn sie mit dem Wasser in genügend fein verteilter Form in innige Berührung gebracht werden. Es ist zweckmäßig, die fein verteilten Manganoxycide auf porösen oder feinfaserigen Materialien niederzuschlagen oder solche Materialien mit den Manganoxyciden zu durchsetzen, damit sie dem Wasser eine große Oberfläche bei dünner Schicht bieten. Die Unterlagematerialien können organischer oder auch unorganischer Natur sein. D. R.-P. 154792. Dr. G. Bruhns, Charlottenburg².

Über einige Abscheidungsprodukte aus einigen Kesselspeisewässern bzw. aus verunreinigtem Kesseldampf (Brucit, dichtes Zinkoxyd, Stein und Schlamm aus demselben Kessel) und die Veränderung von zur Speisung verwendeten natürlichen Wässern im Dampfkessel; von A. Goldberg³.

Zur Bestimmung der Durchsichtigkeit von Abwässern; von C. Weigelt⁴. Verf. hat ein Meßinstrument hergestellt, um damit einen sicheren, ziffermäßigen Ausdruck für die Klarheit bzw. Undurchsichtigkeit eines Abwassers zu erlangen. Dasselbe besteht aus einer kleinen weißen Glasscheibe, welche in schwarzer Farbe 1,5—2 mm dick Ring und Kreuz zeigt und an einem graduierten Glasstabe beim Eintauchen in die trübe Flüssigkeit gestattet, das Verschwinden des Kreuzes bzw. die Tiefe des Einsenkens an der Skala abzulesen. Durch Auf- und Abbewegen des Geräts läßt sich leicht eine gleichmäßige Mischung mit dem Wasser im Moment des Ablesens erzielen. Die Durchsichtigkeit wird also hier ausgedrückt in Zentimetern oder Bruchteilen davon.

Ein neues Klärverfahren von städtischen Abwässern mit gleichzeitiger Gewinnung und Verwertung des darin enthaltenen Fettes; von M. Hoffmann⁵.

Die Wirksamkeit des Alauns bei der Reinigung von Wasser studierte Miyagawa⁶. Er gelangte dabei zu der Überzeugung, daß der Zusatz von Alaun die Aufnahmefähigkeit des Wassers für Sauerstoff und seinen Gehalt an organischer Substanz herabsetzt. Auch der Bakteriengehalt geht zurück, dagegen erleiden der Geruch sowie der Gehalt an Ammoniak und Nitriten durch den Alaunzusatz keine Änderung. Zur Klärung und Sterilisierung von 1 l Wasser genügen 0,75 g Alaun.

1. Apoth.-Ztg. 1904, 86.

2. Ebenda 864.

3. Chem.-Ztg. 1904, 659.

4. D. chem. Industrie 1904, 413.

5. Mitt. d. Deutsch. landw. Gesellsch. 1904, 104; d. Ztschr. f. Untera.

d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 490.

6. Pharm. Ztg. 1904, 771.

Über das Ausfällen von Eisen aus den Abwässern; von C. Weigelt¹. Durch Zusatz von gemahlenem kohlensauren Kalk zu eisenhaltigem Abwasser werden nach Verf. Ferriverbindungen schon innerhalb einer halben Stunde bei 35° gefällt, während Ferroverbindungen nur zu einem Viertel bis einem Drittel des Gesamteisengehaltes Fällungen ergaben. Wenn die Dauer der Einwirkung des kohlensauren Kalkes verlängert wird, erübrigt sich ein Erwärmen der Flüssigkeit. Dieses Verfahren ist daher überall zu empfehlen, wo es sich um Beseitigung von Ferriverbindungen handelt. Im übrigen kam Verf. auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß es zweckmäßig sei, saure eisenhaltige Abwässer ohne vorherige Reinigung der Vorflut zu übergeben, vorausgesetzt, daß die betreffenden Gewässer wasserreich seien. Die Enteisung durch das Wasser selbst erfolgt sehr schnell.

Zum Nachweis minimaler Zuckermengen in Kondenswässern und deren Probenahme; von W. Herzog². Verf. stellte fest, daß die Fehlingsche Lösung als scharfes Reagens ungeeignet ist, daß bei Anwendung von α -Naphtol und Schwefelsäure Unsicherheit herrscht, daß dagegen sowohl das Ammoniummolybdat- wie das Kobaltreagens selbst noch bei ganz minimalen Zuckermengen wahrnehmbare Unterschiede in den Farbentönen liefern, wenn man eine gleichartige Behandlung von destilliertem Wasser als Gegenprobe ausführt.

Über die Abwässer von Molkereien; von F. Schoofs³.

Über die Abwässer der Wollindustrie und Lohgerberei; von F. Schoofs⁴.

Über die chemische Zusammensetzung und Reinigung der Schwelereiabwässer; von Rosenthal⁵.

Mineralwässer.

Physikalisch-chemische Grundlagen für die therapeutische Beurteilung der Mineralwässer; von Max Roloff⁶.

Nachweis von Brom und Jod in Mineralwässern; von N. A. Orlov¹. Anstatt nach Fehling Silbernitrat zu verwenden, rät Verf., zwecks Nachweis geringer Mengen von Brom und Jod in Mineralwässern dem Wasser frisch gefälltes Chlorsilber zuzufügen und einige Zeit in einer, eine bedeutende Wassermenge enthaltenden Flasche zu schütteln. Hierbei treten Brom und Jod mit Silber in Verbindung und können leicht nachgewiesen werden, indem man ihre Silberverbindung in leicht lösliche Natrium- oder Kaliumverbindung überführt. Zum Nachweis von Brom und Jod bei der Quelle selbst schlägt Verf. folgende einfache Methode vor: Chlorsilber wird in einem aus doppelter Schicht von Schleichers

1. Chem. Ind. 1904, 449 u. 514. 2. Deutsche Zuckerind. 1904, 65.
3. Rev. génér. du Lait 1904, 313 u. 344; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 186. 4. La Technologie Sanitaire 1904, 15. Sept. u. 15. Okt.; Pharm. Centralh. 1905, 91. 5. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 29.
6. Therap. Monatshefte 1904, 445 u. 525; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 191. 6. Pharm. Journ. 1904, 1778; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 571.

gehärteten Filtern bestehenden Paketchen an einer Schnur etwa $\frac{1}{2}$ Stunde im fließenden Wasser gehalten und darauf auf Brom und Jod untersucht.

Quantitative Bestimmung von Kalium in Mineralwässern. Der Umstand, daß bei Mineralwässern die Mengen des Kaliums gegenüber denen des Natriums gewöhnlich klein sind, macht die Bestimmung des ersteren nicht leicht und gibt auch oft Differenzen. A. Orlov¹ prüfte die Methode von L. A. Hill² nach und empfiehlt dieselbe in etwas geänderter Form. Die ursprüngliche Methode besteht darin, daß Kalium und Natrium als Platindoppelsalze gefällt werden in alkoholisch-ätherischer Lösung. Der Niederschlag wird in Wasser gelöst und das Kalium mittels Zinnchlorür kolorimetrisch bestimmt. Als Kontrolllösung dient eine Lösung von 0,518 g Kaliumplatinchlorid in 100 ccm Wasser = 0,001 g K_2O in 1 ccm. Da es bei dieser Bestimmung auf eine reine und frische Lösung von Zinnchlorür ankommt, hat Verf. statt dessen Jodkalium benutzt und bei 0,0001 g K_2O noch Reaktion erhalten. Zur Untersuchung werden 5–7 Tropfen Jodkalium und ebensoviel verdünnte Salzsäure in gewöhnlichen kolorimetrischen Zylindern genommen. Die Farbe ist rötlich-rosa bis rosa.

Kolloidaler Zustand der Metalle in den Mineralwässern; natürliche Oxydationen, ihre therapeutische Wirkung; von F. Garrigou³. Verf. hat gefunden, daß die meisten der in Mineralquellen enthaltenen Schwermetalle in kolloidalem Zustande vorhanden sind und erst nach der Zerstörung der organischen Stoffe durch Erhitzen analytisch bestimmt werden können. Große Mengen Abdampfrückstand des Wassers werden bei 130° getrocknet, dann mit trockner Oxalsäure gemischt bei Rotglut im luftverdünnten Raum destilliert. Destillat und Rückstand werden getrennt untersucht und auf diese Weise Verluste durch Verflüchtigung von Metallen vermieden. Die kolloidalen Metallverbindungen stellen natürliche Oxydationen dar und hieraus lassen sich nach Verf.s Erfahrungen wertvolle Indikationen für die therapeutische Verwendung der Mineralquellen gründen.

Über die Radioaktivität der Gase aus Mineralquellen; von P. Curie und A. Laborde⁴. Verff. haben bei der Untersuchung einer größeren Anzahl von Mineralquellen die Menge der Radiumemanation außerordentlich gering und bei den verschiedenen Quellen sehr verschieden gefunden; am größten war sie bei der Quelle von Gastein.

Radioaktivität gewisser Mineralien und Mineralwässer; von R. J. Strutt⁵.

Über die radioaktive Emanation der Wasser- und Ölquellen; von F. Himstedt⁶.

- | | | |
|------------------------------|--|--|
| 1. Pharm. Journ. 1903, 1737. | 2. dies. Bericht 285. | 3. Compt. rend. 1904, 1067; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 191. |
| 4. Compt. rend. 1904, 1150. | 5. Proc. Roy. Soc. Lond. 1904, 191; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 380. | 6. Physikal. Ztschr. 1904, 210; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 565. |

Die Analyse von vier ungarischen Mineralwässern veröffentlichte S. Neumann¹. Es ist das Wasser von Szalatnya (Hontor Komitat), das Wasser der »Artesiaquelle« in Buda-Oers (Pester Komitat), der Apolloniaquelle in Hanva (Gömöser Komitat) und ein Wasser von Kenderes (Szolnoker Komitat). Das der Szalatnya-Quelle entströmende Gas enthielt 94,68 % CO₂, 5,32 % N. und Spuren von Sauerstoff. Das Wasser von Szalatnya ist demnach eines der stärksten Sauerlinge und steht in der Mitte zwischen den sulfatisch-chloridischen und den alkalisch-erdigen Wässern. Das Wasser von Buda-Oers ist ein Bitterwasser vom Charakter der berühmten Ofener Bitterwässer und zeichnet sich durch besondere Reinheit aus, weil Salpetersäure, salpetrige Säure und Ammoniak und organische Substanzen nicht darin enthalten sind. Das Wasser von Hanva ist ein jod- und bromhaltiges Haloidwasser, da es jedoch mit organischen Substanzen ziemlich gesättigt ist, die die vorhandenen Sulfate durch anaerobe Einwirkung in geschlossenen Gefäßen zu Sulfiden reduzieren, wird es wegen eines Schwefelwasserstoffgeruches nicht in Verkehr gebracht werden können. Das Wasser von Kenderes ist ein salziges Bitterwasser, das ebenfalls sehr rein ist.

Tscheschdorfer Sauerbrunn enthält in 1 l nach Max und Ad. Jolles² 0,9977 g freie und 0,5962 g halbgebundene Kohlensäure, 1,6484 g Abdampfrückstand, 0,0722 g Glühverlust, 1,5762 g Glührückstand, 0,6846 g Kalk (CaO), 0,0807 g Magnesia (MgO), 0,0093 g Eisenoxydul (FeO), 0,0057 g Chlor, Schwefelsäure in nicht bestimm- baren Spuren; Ammoniak, salpetrige Säure und Salpetersäure sind nicht nachweisbar.

Luft.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Luftstaubes und ihre Verwendung zur Prüfung eines neuen Wassersprengapparates; von K. Stich³. Nach einer Besprechung der veröffentlichten Methoden zur Bestimmung der Menge des Luftstaubes teilte Verf. ein von Vörner erfundenes und ausgearbeitetes Verfahren mit, welches das Zählen der einzelnen Staubkörnchen ermöglicht. Vörner benutzte die Beobachtung, daß auf schwarzen glatten Flächen liegender Staub leicht und deutlich gesehen werden kann. Vollständig glatte Platten stellte er sich aus einer Harzmasse (10 Teile Asphaltlack, 8,5 Teile Kolophonium) her, da alle Platten irgend welcher Art infolge feinsten Sprünge und Unebenheiten unbrauchbar waren. Um die Lackplatte nach ihrer Herstellung staubfrei zu erhalten, benutzte Verf. beim Ausgießen kleine Glasklötze mit eingeschliffener Höhlung, in welche die Lackmasse eingegossen und sogleich mit einem eingefetteten Glasdeckel verschlossen wurde. Bei seitlicher Beleuchtung der Platte mit Hilfe eines Auerlichtes und einer großen Linse war es möglich, jedes Stäubchen, das auf die Platte

1. Chem.-Ztg. 1904, 888.
Centralh. 1905, 131.

2. Balneol. Rev. 1904, No. 102; d. Pharm.
3. Vierteljahrsschr. öffentl. Gesundheitspflege,
1904, 655.

fiel und von dieser sofort festgehalten wurde, als hell leuchtenden Punkt zu erkennen.

Der Formaldehydgehalt der atmosphärischen Luft beträgt nach Henriet¹ 2—6 g pro 100 cbm, während der Ozongehalt nur 1—3 mg ausmacht. Die Bestimmung des Formaldehyds wurde in der Weise ausgeführt, daß die durch Glaswolle filtrierte Luft zuerst ein auf 250° erhitztes, mit einer Mischung von Glaswolle und rotem Quecksilberoxyd gefülltes U-Rohr von 3 cm Durchmesser und darauf mit Kalilauge gefüllte Waschflaschen passierte, welche letztere sowohl die freie Kohlensäure der Luft, als auch die durch Oxydation des Formaldehyds gebildete zurückhalten. Durch eine gesonderte Bestimmung wurde sodann die Menge der freien atmosphärischen Kohlensäure ermittelt und aus der Differenz der beiden Werte der Formaldehydgehalt berechnet.

Über das normale Vorkommen von Formaldehyd in den Verbrennungsprodukten und im Rauche; von A. Trillat². Durch Verbrennungsversuche mit einer Anzahl der verschiedenartigsten Substanzen hat Verf. ermittelt, daß Formaldehyd ein ständiger Bestandteil der Verbrennungsprodukte ist. Die auf kolorimetrischem Wege mit Dimethylanilin ermittelten Mengen schwankten zwischen 0,01 und 0,001 %, der verbrannten Substanz. Die größte Ausbeute lieferten cellulosehaltige Substanzen. Auch Benzol gab erhebliche Mengen Formaldehyd, besonders wenn die Dämpfe mit heißen Metallflächen in Berührung kamen. Da die Verbrennungsprodukte der Heizmaterialien fast stets mit letzteren in Berührung kommen, ehe sie sich der Luft beimischen, ist das Vorkommen von verhältnismäßig reichlichen Mengen Formaldehyd in der Atmosphäre erklärlich.

Über elektrometrische Kohlensäurebestimmung; von G. Bodländer³. Diese Methode soll besonders dazu dienen, die Kohlensäure der Luft zu bestimmen und nach Verbrennen des Methans zu Kohlensäure ersteres in Grubengasen festzustellen. Auf diese Weise ließe sich gewissermaßen automatisch ein Gehalt an Methan ermitteln, wodurch eine weitgehende Sicherung des Lebens der Bergleute, die durch schlagende Wetter und ihre Gefolge besonders gefährdet sind, erreicht werden könnte.

Gebrauchsgegenstände.

Der Seifenanalysator nach Dr. C. Stiepel. Dieser von C. Stiepel⁴ empfohlene Apparat dient zur Bestimmung der Fettsäuren in Seifen und kann von Dr. C. Stiepel, Berlin N. 24, Elsasserstr. 42, bezogen werden.

Eine rasche und genaue Methode zur Analyse der Seife; von U. Roberto⁵. Verf. empfiehlt folgende Methode: Zu einer Lösung von 5 g Seife in wenig Wasser fügt man verd. Schwefelsäure, bis sich die Fettsäuren abscheiden, trennt hierauf in einem 400 ccm-Scheidetrichter die beiden Schichten, extrahiert die wässerige noch mit 20—30 ccm Petroläther, mit dem auch die Gefäße noch ausgespült werden, und fügt die Petrolätherlösung zu den Fettsäuren im Scheidetrichter. Nach noch zweimaligem Waschen mit Wasser und mit neutralem Alkohol titriert man die mit den Waschwässern

1. Compt. rend. 138, 1272. 2. Ebenda 1904, 1618; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 741. 3. Vortrag, geh. auf der Naturforschervers. zu Breslau 1904; Apoth.-Ztg. 1904, 812. 4. Der Seifenfabrikant 1904, 870; Pharm. Centralh. 1904, 655, Abbild. 5. L'Industria chimica 1904, 77; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 494.

vereinte alkoholisch-ätherische Lösung mit $\frac{1}{2}$ N-Kalilauge und Phenolphthaleïn. Gleichzeitig bestimmt man den Titer der Fettsäuren, indem man 20—30 g Seife in warmem Wasser löst, mit verd. Schwefelsäure zersetzt, erhitzt, bis sich die Fettsäuren in klarer Schicht an der Oberfläche ansammeln, diese zweimal mit Wasser wäscht, entwässert und 3 g derselben in alkoholischer Lösung mit $\frac{1}{2}$ N-Kalilauge titriert. Das Gewicht der Säuren, dividiert durch die Anzahl ccm der $\frac{1}{2}$ N-Kalilauge, gibt direkt den Titer der Fettsäuren an. — Die Berechnung ist folgende: Wenn 5,7126 g Seife als Fettsäuren 31,9 ccm der Kalilauge gebrauchen, andererseits 2,9455 g Fettsäuren 24,9 ccm Kalilauge verlangen, so entspricht 1 ccm der Lauge $2,9455 : 24,9 = 0,11828$ g Fettsäuren, mithin sind in 5,7126 g $31,9 \times 0,11828$ g = 66 % Fettsäuren enthalten.

Über die Bestimmung geringer Mengen von Ätznatron und Soda in Seifen; von P. Heermann¹. Die Dieterichsche Methode des mehrfachen Aussalzens ermöglicht keine Trennung des Karbonats vom Ätznatron. Eine modifizierte Aussalzmethode in verdünnter Lösung und Titration des Filtrates nach dem Ausfällen des Karbonats durch Baryumchlorid gibt zwar bessere Resultate, vermeidet aber das Filtrieren nicht und gibt wegen der großen Natriumchloridmengen unscharfen Farbumschlag. Verf. empfiehlt folgende Methode zur Bestimmung des Ätznatrons: 5—10 g Seife werden in 250 ccm frisch ausgekochtem destilliertem Wasser gelöst und mit 10—15 ccm konzentrierter Baryumchloridlösung (300 g im Liter), die vorher auf Neutralität geprüft worden ist, versetzt. Die Barytseife fällt flockig aus und scheidet sich beim darauf folgenden Erwärmen ohne Flüssigkeitseinschluß in Klumpen ab, sodaß die Flüssigkeit, ohne zu filtrieren, abgegossen werden kann. Man wäscht die Barytseife noch mehrmals mit Wasser und titriert die vereinigte Flüssigkeit mit $\frac{1}{10}$ Normalsäure. Zur Bestimmung des Karbonats kann man entweder die letztgenannte Aussalzmethode benutzen, indem man aliquote Teile der Flüssigkeit vor und nach der Fällung mit Baryumchlorid titriert, oder man schabt die Seife, trocknet sie und löst sie in absolutem Alkohol, fällt durch Einleiten von trockener Kohlensäure das gesamte Alkali als Karbonat aus, filtriert es ab, wäscht mit Alkohol, bis es seifenfrei ist, löst es in heißem Wasser, titriert mit $\frac{1}{10}$ Normalsäure und Methylorange und zieht schließlich das gesondert bestimmte Ätznatron ab.

Die Bestimmung des freien Alkalis in Seifen; von O. Schmatolla². Verf. bemerkte u. a., daß durch die eigentümlichen hydrolytischen Spaltungen bei Seifen die analytischen Methoden zur Bestimmung des freien Alkalis unangenehm beeinflusst werden und z. B. in der Methode von P. Heermann (s. oben) zu fehlerhaften Ergebnissen führen, da bei der Umsetzung einer in stark verdünnter (2—4 %ig.), rein wässriger Lösung dissoziierten Seife mit Baryumchloridlösung zu hohe Resultate erhalten werden. Die Methode der Aussalzung der Seife und Bestimmung des Alkalis in der blank

1. Chem.-Ztg. 1904, 58.

2. Ebenda 212 u. 611.

filtrierten Kochsalzlösung, unter Zusatz von Methylorange als Indikator von Dieterich, hält Verf. für die zuverlässigste. Der Carbonatgehalt der zur Verseifung dienenden Laugen beeinflusst das Ergebnis der Bestimmungen ganz wesentlich. Das bei der Verseifung restierende, unverbrauchte, freie Alkali ist niemals reines Karbonat, sondern ein Gemisch von Karbonat und Hydroxyd, auch wenn die Laugen viel Karbonat enthalten. Diesen Ausführungen konnte sich Fr. Goldschmidt¹ nicht anschließen. Letzterer ist der Ansicht, daß durch die Chlorbaryumfällung das hydrolytische Gleichgewicht in dem Sinne verschoben wird, daß alle Fettsäure in Barytsalz übergeführt wird und nur das freie Alkali in Lösung bleibt. P. Heermann² bemerkte noch, daß er ungleiche Resultate, wie Schmatolla, mit dieser Fällungsmethode nie erhalten, die Schwankungen waren sogar bei weitem geringer als bei der Ausfällungsmethode.

Verfahren zur Herstellung kiesel-durehaltiger Seifen; von C. Stiepel³. Bei der Verseifung mit Wasserglas bleibt die Kieselsäure in der Seifenmasse als freie Säure, auf Zusatz von Alkali, das bei der Sodaverseifung als freies Alkali verbleibt, entsteht wieder Wasserglas. Neutralfette werden von diesem nicht verseift, wohl aber destillierte 100 %ige Fettsäuren, aus denen man auf diese Weise ganz rationell billige Hausseifen gewinnen kann. Dieselben eignen sich als Ersatz der mehr toiletteartigen Bimsteinseifen, da sie infolge der Gegenwart der fein verteilten Kieselsäure ein größeres Reinigungsvermögen als gewöhnliche Seifen besitzen. Die Verseifung von Neutralfetten, z. B. Kokosfett, kann mit Wasserglas nur durch mehrstündiges Erhitzen unter Druck durchgeführt werden.

Zur Untersuchung von Bienenwachs; von E. Spaeth⁴. Verf. hat die gebräuchlichsten Untersuchungsmethoden einer Nachprüfung unterzogen und empfiehlt, in erster Linie die Verseifungsprobe anzuführen. Zur Erzielung einer vollkommenen Verseifung ist die Verwendung eines absoluten Alkohols bei der Herstellung der Lauge, sowie die Anwendung von nicht mehr als 3 g Wachs erforderlich. Besondere Aufmerksamkeit ist der Beschaffenheit der Verseifungsflüssigkeit gegen das Ende der Verseifung nach einstündigem Erhitzen am Rückflußkühler zuzuwenden. Geringere undurchsichtige Trübung ohne Ausscheidung unverseifter Teile zeigt an, daß neutrale Stoffe (Ceresin) in geringerer Menge (5–10 %) zugesetzt sind.

Nachweis einer künstlichen Färbung im gelben Wachs; von P. Lemaire⁵. 1. Löst man ein kleines Stückchen Wachs in Chloroform und fügt dann 2–3 Tropfen Salzsäure hinzu, so tritt eine rosenrote Farbe auf, wenn das Wachs künstlich gefärbt ist. 2. Man übergießt ein kleines Stückchen Wachs in einem Reagensglase mit 5–6 ccm Wasser und 0,5 ccm Natronlauge, kocht auf und neutralisiert genau mit Salzsäure: tritt dann auf Zusatz von

1. Chem.-Ztg. 1904, 302.

2. Ebenda 702.

3. Seifenfabrikant

24, 225.

4. Südd. Apoth.-Ztg. 1903, 373.

5. Bull. de la Soc. de

Pharm. de Bordeaux 1904, Juni.

Ammoniak eine mattgrüne Farbe auf, so kann man das Wachs als künstlich gefärbt betrachten. 3. Man dampft in einer Porzellanschale etwas Borsäurelösung mit einem kleinen Stückchen Wachs vorsichtig und unter Umrühren zur Trockne ein: liegt künstlich gefärbtes Wachs vor, so zeigt der Rückstand eine rötliche Farbe.

Über die Bestimmung der Verseifungszahl von Wachsarten; von R. Cohn¹. Für die Ausführung der Bestimmung empfiehlt Verf. eine Probe 3 Stunden und gleichzeitig eine zweite 6 Stunden zu verseifen und zwar auf dem Drahtnetz am Rückflußkühler. Stimmen beide Werte überein, so ist das sicher die richtige Verseifungszahl, ist der zweite Wert höher, so gilt er als der richtige. Soll gleichzeitig die Säurezahl mit bestimmt werden, so muß dazu gleichfalls alkoholische Lauge verwendet werden. Für die Verseifung von Wachs ist Kalilauge günstiger als Natronlauge, was vielleicht auf Löslichkeitsverhältnisse der gebildeten Salze zurückzuführen ist. Im allgemeinen ist gelbes Wachs leichter verseifbar als weißes. Den mittleren Wert der Verseifungszahl will Verf. auf 100 erhöht haben, weil dann bei der Berechnung von Gemischen der Wirklichkeit mehr entsprechende Werte erhalten werden. Grünhut² hält eine längere Verseifungsdauer nicht für notwendig, da es unverständlich sei, daß, wenn das Wachs nur aus Cerotinsäure und Myricin bestehe, ein Teil so schwer verseifbar sein solle. Er empfiehlt folgende Methode: Man gibt 3 g Wachs zu 50 ccm Alkohol, erhitzt zum Sieden und bestimmt die Säurezahl heiß mit $\frac{1}{10}$ n. alkoholischer Kalilauge. Dann fügt man 30 ccm $\frac{1}{2}$ n. alkoholischer Kalilauge zu und erhitzt im offenen Schottschen Kölbchen unter Einhängen desselben ins kochende Wasserbad $\frac{3}{4}$ Stunden. Dabei läßt man den Alkohol ruhig verdampfen. Hierauf gibt man 50 ccm Alkohol hinzu und titriert heiß mit $\frac{1}{2}$ N-Salzsäure zurück. Woy hat gefunden, daß die Verseifung immer glatt von staten geht, wenn man von Anfang an das Wachs sehr lebhaft sieden läßt. Er kocht im Schottschen Kolben auf freier Flamme, wobei nach einer Stunde die Verseifung sicher beendet ist.

Zur Bestimmung der Jodzahl von Bienenwachs wies R. Berg³ darauf hin, daß es entgegen der Meinung K. Dieterichs⁴ nicht angängig ist, die Titration bereits nach wenigen Stunden vorzunehmen und zeigte an einem Beispiele, bei dem die Jodzahl einer Probe nach 2 Stunden zu 10,2, nach 24 Stunden schon zu 10,8 bis 11,03 und nach 3 Wochen langem Stehen zu 11,24 gefunden wurde, daß man nach 2 Stunden ein zu niedriges Resultat erhält, während ein längeres Stehen als 24 Stunden keine weitere Erhöhung bringt, dafür aber die Gefahr einschließt, daß Jodverluste durch Verdampfen eintreten. Er weist auch darauf hin, daß es in Untersuchungsämtern allgemein Gebrauch sei, Jodzahlbestimmungen über Nacht stehen zu lassen. Das ist namentlich bei Körpern, die nur ein geringes Aufnahmevermögen für Jod haben, notwendig,

1. Ztschr. f. öffentl. Chem. 1904, 404.

2. Ebenda

3. Chem.-Ztg. 1903, 986.

4. Dies. Bericht 1903, 648.

damit die Reaktion vollkommen beendet werde. Schließlich wies Verf. noch darauf hin, daß die Differenzen zwischen seinen Resultaten und denen Dieterichs zu groß sind, um auf Titrationsfehler zurückgeführt werden zu können.

Verfälschten Bienenwachs. L. F. Kebler¹ hat ein »wissenschaftlich verfälschtes« Wachs unter den Händen gehabt, das zum großen Teil aus einem hoch schmelzenden Ceresin und japanischem Wachs bestand und künstlich parfümiert war. Der Schmelzpunkt dieses Falsifikats lag bei 61,5° C., es zeigte das spezifische Gewicht 0,959 bei 15° C., die Säurezahl 14,2, die Esterzahl 73,6. Eine andere von Kleber untersuchte Wachsprobe enthielt 33 % Tapiokastärke.

Bienenwachs aus British-Indien; von D. Hooper². Das indische Bienenwachs stammt von drei verschiedenen Bienenarten, nämlich von *Apis dorsata*, *A. indica* und *A. florea*, die Hauptmenge liefert *Apis dorsata*. Die Untersuchung der von den verschiedenen Bienenarten gesammelten Wachsorten ergab folgende Resultate:

Ursprung		Schmelzpunkt	Säurezahl	Verseifungszahl	Jodzahl
<i>Apis dorsata</i> (28 Proben)	Durchschnitt	63,1° C.	7,0	96,2	6,7
	Maximum	67,0° „	10,2	106,0	9,9
	Minimum	60,0° „	4,4	75,6	4,8
<i>Apis indica</i> (7 Proben)	Durchschnitt	63,25° C.	6,8	96,2	7,4
	Maximum	64,0° „	8,8	102,5	9,2
	Minimum	62,0° „	5,0	90,0	5,3
<i>Apis florea</i> (5 Proben)	Durchschnitt	64,2° C.	7,5	103,2	8,0
	Maximum	68,0° „	8,9	130,5	11,4
	Minimum	63,0° „	6,1	88,5	6,6

Während sich die Wachsorten unter einander sehr ähnlich sind, unterscheiden sie sich wesentlich von dem Wachs europäischer Bienen, die Säurezahl ist viel niedriger und das Verhältnis der Cerotinsäure zum Myricin wesentlich anders. Eine andere Wachsource liefern die *Dommarbienen*, *Melipona (Trigona)* speziell, die auch in Südamerika vorkommt. Dieses Wachs schmilzt bei 70,5° C., es zeigt die Säurezahl 20,8, die Verseifungszahl 110,4 und die Jodzahl 42,2.

Eine Untersuchung des *Extraktionsbienenwachses* führte W. Hirschel³ aus. Extraktionswachs ist ein Produkt, das aus den Preßrückständen durch Extraktion mittels Benzin gewonnen wird. Die Bezeichnung wird häufig benutzt, um Wachskompositionen oder stark verfälschtes Bienenwachs an den Mann zu bringen. Das Extraktionswachs stellte eine dunkelbraune, weiche, unangenehm riechende Masse vor, die sich klebrig anföhlte, und zum Unterschiede von normalem Wachs beim Kauen an den Zähnen klebte und nicht beim Zerschneiden an der Messerklinge haftete. Beim Auskochen mit Wasser gab es an dieses einen gelben Farbstoff ab. Verf. ermittelte bei 3 garantiert reinen Proben folgende Konstanten:

1. U. S. Dep. of Agricult. Bull. 80.
1904, 78.

2. Indian. Agricult. Ledger

3. Chem.-Ztg. 1904, 212.

Säurezahl 23,3—27,1, Ätherzahl 66,7—68,7, Verseifungszahl 92 bis 94,5, Verhältniszahl 2,46—2,95, Buchnersche Säurezahl 11,9—13,2, Jodzahl 31,2—39,6, Schmelzpunkt 61,3—62,5°. Spez. Gewicht 0,953—0,957. Die Weinmannsche Paraffinreaktion ergab starke Trübung bis schwachen Niederschlag, als ob ungefähr 5 % Paraffin beigemischt wären. Schließlich gab Verf. noch die bei der Untersuchung von 7 Handelsproben ermittelten Werte an. Zu den Ergebnissen der Untersuchungen von W. Hirschel bemerkte R. Löwy¹, daß in dem rohen Extraktionswachs noch Bestandteile des Lösungsmittels enthalten seien, welche erst beim Raffinieren entfernt würden. Diese seien die Ursachen des verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunktes und spez. Gewichtes. Hierauf entgegnete W. Hirschel² daß die untersuchten Proben kein Lösungsmittel mehr enthalten hätten, da sie vor der Untersuchung 2—3 Stunden lang mit Wasser ausgekocht seien. Ein wesentlich höherer Schmelzpunkt und höheres spez. Gewicht des raffinierten Waxes hänge weder von der Entfernung des Lösungsmittels, noch von der chemischen Bleiche ab, da hierdurch die Konstanten kaum geändert werden. Eine wesentliche Änderung dieser Konstanten müsse daher von einer Verfälschung bei der Raffination oder von den Preßrückständen herühren.

Die analytischen Kennzahlen des grünen Waxes, auch Lorbeer- oder Myrthenwachs genannt, welches durch Extraktion der Frucht von *Myrica cerifera* gewonnen wird, haben Warren, Rufus, Smith und Wade³ bestimmt: Spec. Gew. $\frac{22^{\circ}}{15,5^{\circ}}$ 0,9806, Spec.

Gew. $\frac{99^{\circ}}{15,5^{\circ}}$ 0,878, Schmelzpunkt 48° C., Erstarrungspunkt 45° C., Verseifungszahl 217, Jodzahl (v. Hübl) 3,9, Reichert-Meißsche Zahl 0,5, Säurezahl 30,7, Brechungsindex 1,4363. Das Wachs besteht aus Palmitin mit einem niedrigen Glycerid und etwas freier Säure- Ölsäure oder flüchtige Säuren fehlen. Durch viermalige Kristallisation aus Petroläther wurde reines Palmitin erhalten. Beim Lagern ändern sich die Kennzahlen etwas.

Herstellung von künstlichem Wachs. Ein Ersatz für Bienenwachs in seinen verschiedenen Anwendungen, einschließlich in der Enkaustik (Wachsmalerei), wird hergestellt, indem man langsam Paraffin und gewöhnliches Harz zusammenschmilzt und entfärbtes Petroleum und irgend einen passenden Farbstoff, gelöst oder suspendiert in einem geeigneten Alkohol, Öle, Terpentin, Keton u. s. w. hinzusetzt. Stearin und die Peche oder Harze im allgemeinen, sowie Benzol, Terpentin u. s. w. können statt der oben erwähnten Stoffe verwendet werden. Engl. Pat. 10324. L. A. G. Delahaye, Paris⁴.

Der Nachweis von Mineralöl in destillierten Fettölen; von A. Gill und St. N. Mason⁵. Aus den Abwässern der Wollindustrie wird durch Mineralsäuren das Fett abgeschieden und durch Destillation wieder verwertbar gemacht. Hierbei wird ein festes

1. Chem.-Ztg. 1904, 348. 2. Ebenda 480. 3. Chem.-Ztg. 1908, Rep. 193. 4. Chem.-Ztg. 1904, 872. 5. Journ. Amer. Chem. Soc. 1904, 665.

Stearin und ein flüssiges Olein erhalten. Letzterer Name dient nur zur Untersuchung von ersterem. Dieses Fettolein enthält neben verseifbaren Estern der Fettsäuren freie Fettsäuren und unverseifbare Anteile, wie Cholesterin, Isocholesterin und andere für Wollfett charakteristische Alkohole, außerdem durch Spaltung von Fettsäuren bei der Destillation gebildete Kohlenwasserstoffe. Diese gleichen denjenigen der Mineralöle so sehr, daß letztere in Mischung mit den Fettoleinen schwer nachzuweisen sind, weshalb eine Verfälschung derselben mit jenen naheliegt. Verff. haben den Kohlenwasserstoff isoliert und beim Vergleich mit verschiedenen Mineralölen folgende Unterschiede gefunden: Die Bromzahlen und besonders die Additionszahlen der Kohlenwasserstoffe aus reinen Fettoleinen liegen bedeutend höher als diejenigen der Mineralöl-Kohlenwasserstoffe. Die Kohlenwasserstoffe aus den Fettoleinen sind optisch aktiv ($16-18^\circ$), während Mineralöl-Kohlenwasserstoffe optisch inaktiv sind oder nur eine geringe Drehung ($1-2^\circ$) zeigen. Die Brechungsindizes der letztern sind niedriger als die der ersteren. Die Fluoreszenz der Mineralöle ist in der Regel blau, die der Olein-Kohlenwasserstoffe grün.

Bestimmung des Wasser- und Säuregehaltes von Schmierfetten (konsistenten Fetten); von J. Marcussen. Zur Bestimmung des Wassergehaltes in Schmierfetten destilliert man die Fette mit einem wasserunlöslichen Fettlösungsmittel, am besten Toluol, in folgender Weise: 100 g Fett werden in einem weithalsigen, oben mit Asbest umwickelten Erlenmeyerkolben von 1 l Inhalt mit 100 ccm Toluol unter Zusatz einiger Bimsteinstückchen im Sicherheitsölbad erhitzt. Die Destillation beginnt, falls das Fett nicht sehr geringen Wassergehalt aufweist, schon erheblich unter 100°C. ; bei Gegenwart von 5% Wasser im Fett liegt der Siedebeginn meist bei etwa 85°C. Das durch einen kurzen Kühler verdichtete Destillat wird in einem 100 ccm fassenden Meßzylinder, der sich nach unten verengt, aufgefangen. Es trennt sich schnell in eine untere Wasser- und eine obere Toluolschicht. Nachdem die Hauptmenge des Wassers übergegangen ist, werden durch das höher siedende Toluol die letzten noch im Erlenmeyerkolben befindlichen Wassertheilchen übergetrieben. Man destilliert, bis die Tropfen vollkommen klar übergehen. Sollten zum Schluß noch kleine Wasserbläschen im Kühler haften, so spült man mit etwas Toluol nach. Die Destillation geht auch bei Gegenwart von verhältnismäßig viel Wasser ruhig von statten. Der Wassergehalt kann an der unteren Teilung des Meßzylinders nach völliger Klärung des Destillates direkt in Prozenten abgelesen werden. Die Bestimmung der freien Säure läßt sich schnell in folgender Weise ausführen: Etwa 10 g Fett werden mit 50 ccm einer Mischung von Benzol mit 10 Raumteilen 96%igem Alkohol einige Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Die meisten nicht künstlich beschwerten Fette lösen sich fast vollkommen auf. Man setzt 30 ccm neutralisierten 50%igen Alkohol hinzu und titriert unter häufigem Durchschütteln und mehrfachem Erwärmen mit Natronlauge bei Gegenwart von Phenolphthalein, bis die untere alkoholische Schicht eben dauernd rosa gefärbt wird. Die beiden Schichten trennen sich in der Wärme leicht. Die Wirkung der Natronlauge wird nicht bei der Bindung der freien Säure stehen bleiben. Sobald aber ein Molekül Kalkseife zersetzt ist, wird sich der freiwerdende Kalk in dem 50%igen Alkohol lösen und sofort den Umschlag hervorrufen, der stets mit genügender Schärfe hervortritt. Sind die zu prüfenden Fette künstlich beschwert, so wird die Alkohol-Benzinlösung vor dem Zusatz des 50%igen Alkohols heiß filtriert.

Analytische Mitteilungen aus der Erdölpraxis; von Rudolf Nettel¹.

— I. *Bestimmung der Verunreinigung im Erdöl.* Zur raschen und genauen Bestimmung von Wasser und Bohrschlamm schlug Verf. folgende Methode vor: Man bestimmt die Verdünnung, die eine Salzsäure von bekannter Konzentration beim Schütteln mit wasserhaltigem Rohöl erfährt, wodurch man den Wassergehalt feststellt. Der Schlamm kann durch Filtrieren eines Rohöl-Benzingemisches und Wägen bestimmt werden. — II. *Eine bequeme Methode zur Stockpunktbestimmung der Schmieröle.* Statt den Gefrierpunkt der Öle durch Beobachtung beim Neigen des Reagensglases zu ermitteln, wirft man von Grad zu Grad ein Schrotkorn von 1,75 mm Durchmesser durch eine zweite Durchbohrung im Stopfen auf das Öl. Wenn der Stockpunkt erreicht ist, bleibt das Schrotkorn an der Oberfläche liegen. Bei der Stockpunktbestimmung dunkler Öle kann man durch Färbung der Schrotkörner mit Zinkweiß die Beobachtung sehr erleichtern. Wirft man das Schrotkorn auf das bereits erstarrte Öl, so kann man den Schmelzpunkt des Öles stets bei derselben Temperatur beobachten.

Handelsanalyse der Kautschukwaren; von Pontio².

Natürliche und künstliche Seide; von D. Scherbatschew³. Zur Unterscheidung der natürlichen und künstlichen Seide kann nach Verf. die Millonsche Reaktion benutzt werden. Die zu untersuchende Seidenprobe wird in einem Probiergläschen mit einer Mischung aus gleichen Teilen Merkurinitrat- und Merkurinitratlösung (1:20) gekocht, wobei die Fäden natürlicher Seide rosa gefärbt werden, die Fäden künstlicher Cellulose-Seide dagegen ungefärbt bleiben. Bei Anwendung der Xanthoprotein-Reaktion hat Verf. mit Erfolg verdünnte Salpetersäure benutzt. Die Seidenprobe wird etwas, jedoch nicht ganz bis zur Lösung in der Säure gekocht, wobei natürliche Seide eine Gelbfärbung annimmt, die durch Ammoniakzusatz noch erhöht wird, während künstliche Seide ungefärbt bleibt.

Zur Unterscheidung von natürlicher und künstlicher Seide empfiehlt A. Herzog⁴ die Färbung der Fasern mit Congorot, Benzoazurin oder Methylenblau. Bei der Beobachtung im polarisierten Lichte erscheinen die Fasern der künstlichen Seide stark dichroitisch, während diejenigen der natürlichen Seide keinen Dichroismus zeigen.

p-Phenylendiamin als Bestandteil von Haarfärbemitteln. In verschiedenen Haarfärbemitteln fand Kreis p-Phenylendiamin. Daraufhin untersuchte J. Thoma⁵ das Haarfärbemittel Nutin und fand nach der von Kreis angegebenen Methode p-Phenylendiamin. Beim Ausschütteln der alkalischen Lösungen von p-Phenylendiamin, und um solche handelt es sich immer bei Haarfärbemitteln, erhält man durch Ausschütteln mit Äther und Verdunsten desselben das p-Phenylendiamin in stark verschmiertem Zustande infolge Oxydation. Letztere kann durch Zusatz von Schwefelammonium vermieden werden. Mit dem erhaltenen reinen Rückstande stellt man dann die bezüglichen Reaktionen an (Lauth'sches Violett und Indaminreaktion).

Färben von Haaren und dergl. mit 1,2-Naphthtylendiamin. Versuche haben ergeben, daß das 1,2-Naphthtylendiamin sich in hohem Maße zum Färben von Haaren und Federn eignet, und zwar werden Färbungen von blonder bis hellbrauner Farbe erhalten, die sehr reib-, wasch- und lichtecht sind. Das 1,2-Naphthtylendiamin ist relativ ungiftig und übt einen Reiz auf die Haut nicht aus. Zur Verwendung gelangt das 1,2-Naphthtylendiamin am besten in Form einer schwach alkalisch gemachten Lösung in verdünntem Alkohol; damit diese Lösung länger aufbewahrt werden kann, setzt man ihr etwas Sulfat zu. Man tränkt die Haare oder Federn mit der angegebenen Lösung und behandelt sie hierauf mit einer Lösung, welche ein Oxydationsmittel, z. B. Wasserstoffsuperoxyd, enthält. Oder man fügt kurz vor dem

1. Chem.-Ztg. 1904, 867. 2. Annal. chim. analyt. 1904, 46, 97, 133 u. 174; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 319. 3. Farmaseft 1904, 40 u. 78. 4. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 278. 5. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharmac. 1904, 680.

Färben die erforderliche Menge des Oxydationsmittels der Lösung des Naphthylendiamins zu und behandelt die Haare oder Federn mit dieser Mischung. Ähnlich wie das 1,2-Naphthylendiamin verhalten sich dessen Sulfosäuren. D. R.-P. 154652 Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin¹.

Holzschliffnachweis; von W. Herzberg². Bringt man Phloroglucinlösung auf holzschliffhaltiges Papier, so entsteht eine ganz allmählich an Tiefe zunehmende Rotfärbung, wobei einzelne dickere Fasern besonders hervortreten und durch ihre dunklere Färbung auffallen. Ist indessen kein Holzschliff vorhanden, sondern ein Farbstoff, wie Metanilgelb, so entsteht der Fleck erheblich schneller, und das Papier zeigt keine faserige, sondern gleichmäßige Färbung. Der Fleck verblaßt ziemlich bald und umgibt sich mit einem violetten Hofe, während Holzschliffstellen langsamer verblassen, ohne sich mit einem Hof zu umgeben. In Zweifelsfällen, namentlich bei holzschliffhaltigen und gleichzeitig gefärbten Papieren befeuchte man diese noch mit Salzsäure allein; entsteht hierbei keine Färbung, so rührte die Rotfärbung bei der Behandlung mit Phloroglucinlösung von verholzten Fasern her, färbt sich das Papier aber schon durch Salzsäure allein rot, so ist Farbstoff vorhanden und dann ist mikroskopische Untersuchung angezeigt, da die Farbstoffreaktion unter Umständen die Holzschliffreaktion verdecken kann.

Eine einfache Methode zur Ermittlung des Gehaltes von Papier an verholzten Fasern mittels des Kolorimeters; von E. Valenta³. Für die Bestimmung sind erforderlich: 1. Ein guter Kolorimeter nach Wolf. 2. Ein Farbstoffgemenge, dessen wässrige Lösung von der Beschaffenheit ist, daß das von ihr durchgelassene Licht spektroskopisch die gleiche Zusammensetzung zeigt wie das von einem mit dem Prüfungsreagens gefärbten Blatt 100%igen Holzschliffpapieres reflektierte. 3. Zur Titerstellung dieser Farbstofflösung ein aus reinem Holzschliff hergestelltes Papier und ein Papier von bekanntem Holzschliffgehalt. 3. 2 dünnwandige Glasschalen mit ebenem Boden, deren Durchmesser größer als der der 2 Kolorimeterrohre ist. Zur Einstellung der Farblösung wird ein Stück 100%iges Holzschliffpapier mit dem Reagens (Phloroglucinsalzsäure oder Anilinsulfatlösung) vollsaugen gelassen und dieses Probelblatt in einer der Glasschalen unter das eine mit Wasser gefüllte Kolorimeterrohr gelegt. In das zweite Rohr wird die Farblösung eingespült und ein mit Wasser befeuchtetes Stück desselben Holzschliffpapieres untergelegt. Nun wird soviel Farblösung abgelassen, bis beide Gesichtshälften des Okulares gleiche Intensität zeigen, und solange tropfenweise sehr verdünnte Lösungen entsprechender Farbstoffe zugesetzt, bis auch die Farbtöne der beiden Gesichtsfeldhälften übereinstimmen. Darauf wird nochmals die Intensität eingestellt und durch Auffüllen mit Wasser die Farblösung auf 100 ccm gebracht. Dann entspricht eine Schicht von 1 cm Höhe derselben 1% Holzschliffgehalt. Daß dies tatsächlich der Fall ist, prüft man dann mit dem zweiten Papiere von genau bekanntem, etwa 50% betragendem Holzschliffgehalte. Die Untersuchung anderer Papiere geschieht dann sehr einfach, da die Höhe der Farbstofflösung in Centimetern die Procente des Holzschliffgehaltes angibt. Bei gut geleimten Papieren empfiehlt es sich, sie

1. Apoth.-Ztg. 1904, 826.
298.

2. Mitt. Kgl. Materialprüfungsamt 1904,
3. Chem.-Ztg. 1904, 502.

vorher durch Behandeln mit durch Essigsäure angesäuertem Alkohol zu entleimen und mit reinem Alkohol auszuwaschen. Für Papiere mit weniger als 10% Holzschliff verwendet man die Farbstofflösung in 10facher Verdünnung, sodaß 1 cm Schichthöhe 0,1% Holzschliff entspricht. Als Reagens empfiehlt Verf. Anilinsulfatlösung 1:10 und eine Farbstofflösung, die durch Abstimmen von Naphtholgelb S oder von Mikadogoldgelb (Farbwerk Mühlheim) mit einem sauren roten und eventuell mit einem ebensolchen blauen Farbstoffe erhalten wird.

Gerbstoffbestimmung ohne Hautpulver. Wislicenus¹ stellte aus metallischem Aluminium (Aluminiumgries) durch Kontakt mit Quecksilber ein äußerst lockeres Aluminiumhydrat und daraus ein poröses Oxyd dar. Diese beiden Substanzen eignen sich zur Gerbstoffbestimmung, wofür Verf. folgendes Verfahren angibt: In 100 bis 50 ccm des vom Koch'schen Apparat gelieferten Auszuges oder der Extraktlösung werden etwa 2,5 bis 3 g des hydratischen oder 2 bis 2,5 g des oxydischen Pulvers in mehreren Teilen eingetragen und mehrmals durchgeschüttelt, dann einige Stunden (oder über Nacht) gut absitzen gelassen, bis sich die überstehende Flüssigkeit geklärt hat und das Verschwinden der Eisenreaktion durch die Tüpfelprobe festgestellt ist. In völlig klarer Lösung verschwindet die Reaktion bald ganz. Das Material adsorbiert weit rascher als Hautpulver. Hat man gut ausgeglühtes Oxyd im geschlossenen Wägegölchen genau abgewogen, so kann am Saugfilter direkt auf ein im Wägegölchen bei 105° getrocknetes und gewogenes Filter filtriert werden. Der Rückstand wird nach mehrmaligem Waschen mit kaltem Wasser im Trockenschrank oder besser im heizbaren Vacuumexsiccator zur Gewichtskonstanz gebracht. Die Gewichtszunahme entspricht ohne weiteres direkt der »gerbenden Substanz«, welche man noch aus der Gewichtsabnahme bei vorsichtigem Ausbrennen bis zum schneeweißen Aussehen durch die ganze Masse kontrollieren kann. Die letzte Manipulation schließt einige Unsicherheiten durch Verstäubungsverluste ein. Die Masse muß in flacher Schicht am Boden einer kleinen Schale ausgebreitet sein und der hygroskopische Rückstand rasch gewogen werden. An Stelle dieser doppelten direkten Wägung des Gerbstoffes kann auch die indirekte Ermittlung der »Nichtgerbstoffe« wie beim Hautpulververfahren oder durch Eindunsten des Filtrates mit den Waschwässern neben der Ermittlung des »Gesamtlöslichen« treten. Beleganalysen wurden mit Eichenrindenauszug, Tannin, Gallussäure, Fichtenlohe, Eichenrinde, Eichenholzextrakt, Kastanienextrakt ausgeführt und ergaben vorläufig nur beim Tannin und Kastanienextrakt gut übereinstimmende Vergleichswerte. Größere Abweichungen bei Fichtenlohe und geringere bei Eichenlohe und Eichenholz mögen ihre Ursache darin haben, daß bei der einfachen Übertragung des Hautpulververfahrens die (schwellenden) Nichtgerbstoffe, besonders Gallussäure in etwas anderer Weise zurückgehalten werden, während andererseits beim anderen Verfahren nach dem Auswaschen nur die fest niedergeschlagenen, nicht auswaschbaren wirklichen Gerbstoffe bestimmt werden. Zum Teil mögen die Differenzen auch in der bei den ersten Versuchen unvollkommenen Technik des Verfahrens und in der Beschaffenheit der untersuchten Materialien zu

Eine neue Methode zur Analyse von Gerbstoffmaterialien veröffentlichten G. Parker und M. Payne². Zur Filtration von Gerbstofflösungen verwendeten Verf. mit Erfolg Berkefeld-Filterkerzen, welche vorher ausgekocht waren. Calciumhydroxyd gibt, im großen Überschuß zugefügt, mit Digallussäureanhydrid ein

1. Ztschr. f. angew. Chem. 1904, 801.

2. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 299.

basisches unlösliches Salz, sodaß 1 g Digallussäureanhydrid 125 ccm $\frac{1}{5}$ N-Calciumhydroxydlösung beansprucht. 200 ccm der klaren Gerbstofflösung von derselben Konzentration wie bei der Hautpulvermethode werden mit 300 ccm $\frac{1}{5}$ N-Calciumhydroxydlösung (mittels Zuckerlösung bereitet) versetzt und unter mehrmaligem Umschütteln 4 Stunden stehen gelassen, 100 ccm davon abfiltriert und die im Filtrate noch vorhandene Menge Calciumhydroxyd unter Zusatz von Phenolphthalein titriert. Dieser Betrag mit 5 multipliziert und von der ursprünglichen Menge abgezogen ergibt die »Totalabsorption«. Außerdem muß die Natur, Gewicht und Acidität der sonst noch vorhandenen Säuren und Farbstoffe festgestellt werden. Zu diesem Zwecke werden 200 ccm der Gerbstofflösung mit »Collin« entgerbt. Letzteres wird bereitet, indem 60 g gute Handelsgelatine in 500 ccm Wasser nach der Quellung gelöst, mit 120 ccm N-Natronlauge 20 Minuten auf 90° C. erwärmt, und durch Leinen filtriert werden. Nach dem Erkalten werden 100 ccm mit N-Salzsäure und Phenolphthalein titriert und dann 500 ccm der Lösung mit der daraus berechneten Menge Essigsäure neutralisiert und unter Zusatz von 1 ccm Chloroform zu 1 l aufgefüllt. Von dieser neutralen Collinlösung werden 100 ccm mit 100 ccm $\frac{1}{5}$ -N-Essigsäure zu 200 ccm Gerbstofflösung zugesetzt, vom Filtrat 200 ccm mit 200 ccm Calciumhydroxydlösung geschüttelt, nach 1stündigem Stehen filtriert und das Filtrat titriert und hieraus die »saure Absorption« berechnet. Durch Subtraktion dieser von der totalen Absorption erhält man den wirklichen Gerbstoff. Die totale Absorption entspricht bei vielen Gerbmaterien der mittels Hautpulver ermittelten gerbenden Substanz.

Zur Verfälschung von Gerbmaterien; von J. G. Parker¹. Verf. berichtete, daß in Smyrna zum Verfälschen von *Valonea* Sand, kleine Kieselsteine, gemahlene Valoneaeicheln und -Zweige in großen Mengen öffentlich verkauft werden. Während unverfälschte *Valonea* und Schuppen nicht mehr als 1% Mineralstoffe enthalten sollen, zeigten 4 untersuchte Proben 3,2, 5,8, 7,4 und 12% Mineralstoffe. Dagegen wurde nach Joh. Paeßler bei den in letzter Zeit untersuchten Proben eine Verfälschung nicht bemerkt. Sumach, der fast stets in gemahlenem Zustande gekauft wird, kann leicht mit gemahlenen Stengeln oder durch Regen beschädigten Blättern oder mit gerbstoffarmen Blättern anderer Pflanzen oder auch mit feinem Sande verfälscht sein. Reiner Sumach soll nicht mehr als 2% Asche und etwa 28% Gerbstoff enthalten.

Bestimmung des Bleigehalts der Zinnwaren. Bequem und schnell soll die Bestimmung des Bleigehalts in Metallgerätschaften nach Utz² in folgender Weise gelingen: 0,5 g der zu untersuchenden Legierung oder der vorsichtig, am besten mittels eines stumpfen Messers von der Innenseite der betreffenden Geräte abgekratzten Verzinnung, bringt man in ein kleines, 50 ccm fassendes Erlenmeyersches Kölbchen, setzt dazu etwa 7 bis 8 ccm

1. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 214.

2. Südd. Apoth.-Ztg. 1904, 434.

konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt auf einem gewöhnlichen Schwarzbleche mit möglichst kleiner Flamme, um ein Spritzen der Flüssigkeit zu vermeiden. In kurzer Zeit sind dann meist alle Metallteile vollständig zu einer hellgelben klaren Flüssigkeit gelöst, wenn die betreffende Legierung bezw. der Metallüberzug frei von Blei war, im anderen Falle hat sich eine weiße Fällung von Bleisulfat zu Boden gesetzt. Zur quantitativen Bestimmung des Blei wird die schwefelsaure Lösung mit etwa 20 ccm Ammoniumoxalat-lösung (1 + 19), etwas Wasser und dem gleichen Volum Alkohol versetzt. Nach dem Absetzen filtriert man, wäscht das Bleisulfat mit verdünntem Alkohol aus und behandelt in üblicher Weise weiter.

Über die Anwesenheit von Blei in der Glasur von Porzellanschalen und Porzellankruken; von G. Giusti¹. Verf. hat Versuche angestellt, inwieweit das Blei der bleihaltigen Glasur der Töpferwaren auf die in ihnen gekochten oder aufbewahrten Nahrungsmittel übergeht und ob die in dieser Hinsicht geltenden Gesetze genügen zum Schutze des öffentlichen Wohles. Hauptsächlich hat er Versuche gemacht mit Geschirr, das bereits längere Zeit im Gebrauche war. Vom hygienischen, auch vom kommerziellen Standpunkte ist die Frage der Bleiglasur der Töpfergeschirre von großer Wichtigkeit. Verf. kochte 100 g Mehlteig mit 400 g Wasser und 5 g Kochsalz in einer gut gereinigten Porzellanschale. Nach dem Kochen wurde die eine Hälfte noch warm in einen alten glasierten Tontopf getan, noch einige Minuten gekocht und gut verschlossen 24 Stunden stehen gelassen. Nach dem Versachen des Inhalts, sowohl der Porzellanschale wie des Kochtopfes, wurde in beiden Fällen Blei durch Schwefelwasserstoff nachgewiesen, nur mit dem Unterschiede, daß die Bräunung in dem letzteren Falle eine deutlichere war. Das zu den Versuchen benutzte Mehl wurde vorher auf Bleigehalt geprüft. Ein Versuch mit geschälten Äpfeln, Wasser und Zucker, die in einer Porzellanschale zusammen gekocht wurden, fiel gleichfalls positiv aus, ebenso ein unter gleichen Bedingungen angestellter Versuch mit Kartoffeln und Birnen. Auch die Versuche mit Porzellanschalen aus verschiedenen Fabriken fielen alle positiv aus, gleichgültig ob man Kastanien, Nüsse, Tomaten, Datteln oder Zwiebeln verwendete. Um ganz sicher zu sein, daß das Blei von der Glasur und nicht von den angewandten Früchten herrührte, nahm Verf. vergleichende Versuche mit Porzellanschalen und mit Platinschalen vor. Die in der Platinschale erhaltene Asche enthielt keine Spur von Blei, während die in der Porzellanschale zurückgebliebene Asche stets Blei in Spuren aufwies. Die Versuche mit Porzellanschalen von italienischen, französischen und deutschen Firmen fielen gleichmäßig positiv aus. — Verf. stellte weiter folgende Versuche an: Er brachte 100 g einer zerbrochenen und zerkleinerten Porzellanschale in einen Kolben aus Jena-Glas und kochte mit 200 g Salpetersäure eine Stunde

1. Bollet. Chimic. Farmaceut., Fasc. 13, 457.

lang. Der flüssige Rückstand wurde auf dem Sandbade verdampft, mit warmem Wasser aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff, Kaliumchromat und Schwefelsäure geprüft. In allen Fällen wurde Blei mehr oder weniger deutlich nachgewiesen. Noch deutlicher fielen die Versuche aus, wenn man statt der Porzellanschalen-trümmer nur die vom Porzellan befreiten Glasursplitter verwendete. Dieselben Resultate erhielt der Verf., wenn er statt Porzellanschalen Porzellankruken in Arbeit nahm.

Für die Bestimmung des Zinns im Weißblech empfiehlt H. Angenot¹ folgende Methode: 3—4 g des geschnittenen Weißblechs werden in einem Eisentiegel mit der doppelten Menge Natriumsuperoxyd so gemischt, daß sie vom Salz bedeckt sind. Man erhitzt alsdann bis das Superoxyd vollständig geschmolzen ist und das Zinn vollständig von der Oberfläche verschwunden ist, was man leicht an ihrem Aussehen erkennen kann. Die Schmelze wird mit etwa 100 ccm Wasser aufgenommen und auf 250 ccm aufgefüllt und filtriert. 200 ccm des Filtrates, in welchem das Zinn als Natriumstannat enthalten ist, werden mit verd. Schwefelsäure angesäuert und 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag wird gesammelt und mit heißem Wasser gewaschen, darauf getrocknet und nach dem Glühen als SnO_2 zur Wägung gebracht. Enthält das Zinn Blei, so ist der Niederschlag, den man beim Ansäuern mit Schwefelsäure erhält, nicht weiß, sondern bräunlich gelb. Um ihn vom Bleioxyd zu befreien, muß man ihn samt dem Filter in einem kleinen Becherglase unter Erwärmen mit Salpetersäure digerieren, wobei nach einigen Minuten die Zinnsäure weiß geworden ist.

Für die Zinnbestimmung in Weißblech sind von H. Mastbaum² und Angenot (siehe oben) zwei Verfahren angegeben, von denen das letztere schnelleres Arbeiten bei gleichen Resultaten gestatten soll als das erstere. M. Wintgen³ hat vergleichende Untersuchungen der beiden Verfahren angestellt und kam zu dem Schlusse, daß die Mastbaum'sche Methode derjenigen von Angenot vorzuziehen ist. Bei dem Mastbaum'schen Verfahren darf anfangs nicht zu stark erhitzt werden, weil das Zinnchlorür etwas flüchtig ist. Besser arbeitet man im Kolben mit Steigrohr. Außerdem muß der Zusatz von Schwefelammonium reichlich bemessen werden. Der Zinnsulfidniederschlag braucht nicht, wie Mastbaum ursprünglich angegeben hat, über Nacht zu stehen, wenn die Ammoniumacetatlösung konzentriert genug ist, was man jederzeit erreichen kann. Das Verfahren von Angenot hat den Vorteil, daß ohne Schwefelwasserstoff gearbeitet wird, aber beim Lösen der Schmelze treten zum Husten reizende Dämpfe auf. Ferner sind folgende Schwächen zu erwähnen: Die geringe Menge des Probematerials, was zur Erlangung einer guten Durchschnittsanalyse unvorteilhaft ist. Die Kontrolle, ob das Blech vollständig

1. Ztschr. f. angew. Chem. 1904, 521.

2. Dies. Bericht 1897, 807.

3. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, 411.

entzinnt ist, kann erst nachträglich ausgeübt werden und fordert unter Umständen eine Wiederholung. Das Auswaschen des Zinn-oxydhydrates von dem Natriumsulfate erfordert sehr viel Zeit, da das Salz sehr festgehalten wird. Die Gegenwart von Blei kompliziert das Verfahren und ist auf dem von Angenot angegebenen Wege nicht unschädlich zu machen. In gleicher Weise wirkt ein Mangangehalt des Bleches störend und komplizierend. Die verwendeten Eisentiegel werden stark angegriffen und sind nur für wenige Bestimmungen brauchbar.

Über den Gebrauch von Aluminiumblättern zum Einwickeln von Nahrungsmitteln; von Riche¹. Außer dem Aluminiumpapier, mit Aluminiumpulver bedecktes Papier, werden auch Blätter aus reinem Aluminium nach Art der Zinnfolie bis $\frac{1}{100}$ mm Dicke hergestellt. Luft, Wasser, Wein, Bier, Apfelwein, Kaffee, Milch, Öle und Fette wirken weniger auf Aluminium ein, als auf Blei, Zink und Zinn. Von Milchsäure und Essigsäure werden Zinn und Nickel stärker angegriffen, als Aluminium. Für die Benutzung als Umhüllungsmittel für Schokolade, Bonbons u. s. w. kommt diese Angreifbarkeit nicht in Frage, auch wohl nicht für andere feste Nahrungsmittel. Vom hygienischen Standpunkte ist die Verwendung von Aluminiumpapier und -folie als unbedenklich anzusehen.

Über Aluminium-Geschirre; von M. Mansfeld². Aus technisch reinem Aluminium bestehende Geschirre gaben beim Auskochen mit 4%iger Essigsäure erhebliche Mengen Aluminium an diese ab, beim Behandeln mit 5%iger Natronlauge trat schon in der Kälte Wasserstoffentwicklung ein, wobei ebenfalls beträchtliche Mengen Metall in Lösung gingen. Es ist somit die Anwendbarkeit dieser Geschirre auf neutral reagierende Flüssigkeiten beschränkt.

Farbige Kreide; von H. Schlegel³. Von 8 farbigen Kreiden, die in der städtischen Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel zu Nürnberg untersucht wurden, enthielten 8 Stück Bleichromat, 1 Stück Mennige und ein weiteres violettes Stück 8,7% arsenige Säure.

Zur Beurteilung des Hausschwammes im Bauholz; von H. Haupt⁴.

1. Rev. intern. falsific. 1904, 45.

2. 16. Jahresber. d. Unters.-Anst. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1903/4, 11.

3. Chem.-Ztg. 1904, 573.

4. Pharm. Centralh. 1904, 89.

VII. Toxikologische Chemie.

Die Anwendung flüssiger Luft in der Toxikologie hat Piutti¹ zur Behandlung von Därmen und ähnlichen weichen Körperteilen empfohlen. Dieselben gefrieren und können dann leicht gepulvert werden, wobei der sonst vorhandene lästige Geruch nicht hervortritt.

Zur Konservierung von Organen für mikroskopische und chemische Untersuchungen bei gerichtlich-medizinischen Fällen empfiehlt A. W. Grigorjew² 10%ige Formalinlösung (= 4% HCOH). In so behandelten Objekten lassen sich die in der Praxis am häufigsten vorkommenden Gifte ungestört nachweisen, mit Ausnahme von Alkohol, und die Gewebe sind zur mikroskopischen Untersuchung geeignet.

Der forensisch-chemische Nachweis von Giften in den Rückständen verbrannter Leichen; von C. Mai und Hurt². Einer der Verff. hatte unlängst die Aufgabe, die Asche einer feuerbestatteten Leiche auf das Vorhandensein von Vergiftungsspuren zu untersuchen. Darüber, daß der Nachweis von Phosphor, Alkaloiden etc. in Leichenasche von vornherein aussichtslos ist, dürfte ein Zweifel wohl nicht bestehen. Weniger sicher erscheint dies dagegen bei Arsen, Quecksilber und Cyanwasserstoff, während die sonst hauptsächlich noch in Betracht kommenden Schwermetalle, wie Blei, Kupfer u. s. w. ihrer Nichtflüchtigkeit wegen in den Aschen wohl stets auffindbar sein werden. Die Verff. haben daher ihre Versuche zunächst auf die Beobachtung des Verhaltens von Arsen, Cyanwasserstoff und Quecksilber bei der Verbrennung von damit vergifteten Tieren beschränkt. Es zeigte sich, daß der forensisch-chemische Nachweis von Arsen in den Rückständen verbrannter Leichen möglich ist, und daß dafür hauptsächlich die Asche der Knochen in Betracht kommt. Der Nachweis von Cyanverbindungen in der Asche von Körpern, die mit Kaliumcyanid oder Blausäure in zur Vergiftung hinreichenden Mengen vergiftet sind, ist nicht möglich; auch Quecksilber ist in den Verbrennungsrückständen von Körpern, die mit Quecksilberverbindungen vergiftet sind, nicht mehr nachzuweisen.

1. Ztschr. f. angew. Chem. 1904, 1213.
3. Ztschr. f. angew. Chem. 1904, 1601.

2. Chem.-Ztg. 1904. Rep. 390.

Über die Entstehung von Vergiftungen, insbesondere Phosphorvergiftung; von L. Lewin¹.

Zum Nachweis von Phosphor. Die allgemeine Ansicht, daß sich Phosphor nicht lange in einer Leiche als solcher nachweisen läßt, scheint nicht immer zutreffend zu sein. Es gelang Bischoff² noch nach 6 Monaten im Darmkanale einer beerdigt gewesenen Leiche unveränderten Phosphor nachzuweisen.

Über Blausäure und ihren toxikologischen Nachweis; von Domenico Ganassini³. Über die physiologische Wirkung der Blausäure, ihr Vorkommen in den Organen und den toxikologischen Nachweis sind die Ansichten der einzelnen Autoren sehr abweichende. Verf. hat sehr zahlreiche Versuche an Kaninchen gemacht und kommt zu folgenden Beschlüssen: Die Blausäure kann nicht als Blutgift im engen Sinne des Wortes angesehen werden. Die Blausäure kommt fast nie oder nur in Spuren im Blute vor. Im Gehirn der Tiere, die mit Blausäure vergiftet worden sind, ist sie niemals nachzuweisen. Bei Vergiftungen mit Blausäure ist dieselbe weder in den verschiedenen Flüssigkeiten (Harn, Cerebrospinalflüssigkeit etc.) noch in den Organen oder Geweben des Leichnams nachweisbar. Auf welchem Wege man auch die Blausäure dem Organismus zuführen möge und ob die Menge groß oder klein ist, in der Mehrzahl der Fälle wird es nicht gelingen, auch nur die geringste Spur Blausäure nachzuweisen. Das rührt wahrscheinlich daher, daß die Blausäure, ebenso schnell wie sie auf die Zellen des Zentralnervensystems wirkt, sich in bis jetzt wenig bekannte und leicht ausscheidbare Körper zersetzt. Verf. wies noch darauf hin, daß das Blut der an Tollwut gestorbenen Tiere sich durch eine besonders lebhaft rote Farbe auszeichnet und nicht gerinnt. Diese Tatsache beweist, daß während der Entwicklung der Infektion Substanzen sich bilden, die wie Blutgifte wirken. Da nun Kohlenoxyd und Blausäure das Blut in oben bezeichneter Weise verändern, so lag die Vermutung nahe, daß im Organismus durch die biologische Aktivität der Protozoen der Tollwut Kohlenoxyd und Blausäure sich bilden könnten. Chemische und spektroskopische Untersuchungen haben jedoch zu einem negativen Resultat geführt.

Akute Cyanvergiftung. Sigmund Deák⁴ beobachtete bei einer Frau, die 20 Aprikosenkerne gegessen hatte und $\frac{1}{2}$ Stunde darnach erkrankte, in der Ausatemungsluft einen Geruch nach Bittermandelwasser; ebenso rochen die erbrochenen und noch unverdauten Kerne stark darnach. Die Genesung erfolgte alsbald nach dem Erbrechen.

Über Cyanhaematin; von Marx⁵. Verf. konnte bei Menschen, die an Cyankaliumvergiftung gestorben waren, in der Magenschleim-

1. Ber. d. D. pharm. Ges. 1904, 67.

2. Pharm. Ztg. 1904, 380.

3. Bollet. Chimic. Farmaceut. Fasc. 20, 715.

4. Pester med.-chir. Presse 1903, Nr. 42; d. Pharm. Centralh. 1904. 661.

5. Vierteljahresschr. f. gerichtl. Med. 27. 2.

haut Cyanhämatin spektroskopisch nachweisen. Indessen ist dieser Befund, wie die übrigen charakteristischen Erscheinungen der Cyankalium-Vergiftung an der Magenschleimhaut, durchaus als eine Leichenerscheinung aufzufassen; er entsteht durch Einwirkung des Cyankaliums auf postmortal gebildetes Hämatin. Verf. konnte das experimentell unzweideutig wiederholt erweisen. Bringt man z. B. in den Magen einer Leiche Cyankaliumlösung, so zeigt dieser Magen 24 Stunden später alle spezifischen Zeichen der Cyankalium-Vergiftung, so auch das Cyanhämatinspectrum. Auch die Untersuchungen von Marx konnten die Existenz eines spektroskopisch wohl charakterisierten Cyanhämamins und Cyanhämochromogens bestätigen; die Lage der Absorptionsstreifen wurde nach Wellenlängen genau bestimmt.

Über eine tödliche Bromoformvergiftung berichtete Roth¹. Ein fünfjähriger Knabe hatte 5 g Bromoform in dem Rest einer Arznei getrunken, verlor sehr bald sein Bewußtsein und starb. Nach den Erscheinungen entspricht die Wirkung des Bromoforms der des Chloroforms, indem zuerst Bewußtlosigkeit, darauf Lähmung der Atmung und schließlich die des Herzens eintritt.

Vergiftung durch Hologeist; von Buller und Wood². Vergiftungen durch Methylalkohol haben sich in Amerika gehäuft, seitdem die desodorierte Form in den Handel gebracht wird. Er ist hauptsächlich in den Columbian spirits, aber auch in einer großen Anzahl von Haarsensenzen (Bay-Rum), Geheimmitteln und Parfüms enthalten, die gelegentlich dort getrunken werden, wo der Alkoholausschank verboten ist (Indianerterritorien). Charakteristisch für die Vergiftung ist der Rausch mit Magendarmerscheinungen, dann Blindheit, Bewußtlosigkeit und eventuell Tod.

Über den chemisch-toxikologischen Nachweis des Formaldehyds und seine quantitative Bestimmung; von Eli Crespolani³. Verf. hat zunächst verschiedene Methoden zum Nachweis von Formaldehyd in Nahrungsmitteln nachgeprüft, indem er Milch, Fleisch etc. mit Formaldehyd versetzt hat und ist zu folgenden Schlüssen gekommen: Zur Bestätigung der Tatsache, daß die Eiweißstoffe der Nahrungsmittel Formaldehyd in beträchtlicher Menge binden, und daß letzteres die Eiweißstoffe vor Zersetzung schützt. Daß man bis jetzt eine sichere Methode noch nicht gefunden hat, um alles Formaldehyd aus den verfälschten Nahrungsmitteln quantitativ zu gewinnen. Daß das beste Mittel, die möglichst größte Menge Formaldehyd aus den Nahrungsmitteln zu gewinnen, die Destillation nach erfolgter genauer Neutralisation ist. Verf. hat ferner chemisch-toxikologische Untersuchungen gemacht und zwar hat er Tiere mit Formaldehyd vergiftet und kurz darauf die Eingeweide, Lunge, Leber, Herz, Milz, Nieren und Gehirn untersucht und in allen Organen Formaldehyd mit Sicherheit nachweisen können. Das bisher bei Formaldehydvergiftungen als Gegengift angewandte essigsäure Ammonium (Spirit. Mindereri) hält Verf. für unwirksam und schlägt dafür frisches Eiweiß und schleimige Substanzen vor.

1. Ztschr. f. Medic. Beamte 1904, No. 8. 2. Journ. of Amer. Assoc. 1904, No. 14; d. Dtsch. med. Wchschr. 1904, 1819.

3. Bollet. Chimico Farmaceut. 1903, Oktober und November.

Die quantitative Bestimmung des Formaldehyds in wässrigen Lösungen hat Verf. nach folgenden zwei Methoden mit guten Resultaten ausgeführt: Die erste besteht darin, daß man der Formaldehydlösung Jodjodkaliumlösung im Überschuß und Kalilauge bis zur hellgelben Färbung hinzusetzt. Nach einigen Minuten übersättigt man mit Salzsäure und titriert das nicht gebundene Jod mit Natriumthiosulfat in Gegenwart von Natriumbikarbonat. Die zweite Methode beruht auf der Eigenschaft des Formaldehyds mit Cyankalium ein Additionsprodukt zu geben. Fügt man diesem salpetersaure Silberlösung, die man vorher mit Salpetersäure angesäuert hat, hinzu, so bildet sich nicht Cyansilber, sondern metallisches Silber scheidet sich aus. In der vom metallischen Silber getrennten Flüssigkeit bestimmt man das unzersetzt gebliebene salpetersaure Silber.

Ein Fall von tödlicher Formalinvergiftung: von Levison¹. Der 60-jährige Kranke hatte mehrere Unzen einer 40%igen Formaldehydlösung getrunken, Der Tod erfolgte nach etwa 20 Minuten unter Cyanose und den Zeichen der Herzschwäche. Das Blut war bei der Autopsie nach 30 Stunden noch flüssig, dunkel-braunrot. Schleimhaut des unteren Ösophagus, des Magens und Anfangsteil des Duodenum schokoladebraun, die Organe wie Leder gehärtet.

Über die Toxikologie einiger Nitrile stellte R. Hunt² Versuche an. Verf. stellte fest die tödlichen Mengen der verschiedensten Nitrile in Milligramm auf 1 g Maus, das Verhältnis der Giftigkeit zu der der Blausäure und schließlich die Anzahl Moleküle, welche die gleiche Wirkung wie 1 Molekül Blausäure ausüben. Die Unterschiede werden durch eine Anzahl Faktoren bedingt, von denen die Geschwindigkeit der Resorption und der Ausscheidung, die Verteilung im Körper, vor allem aber die Stabilität, besonders gegenüber oxydierenden Einflüssen in Betracht kommen. Als Gegengift gegen die Blausäure abspaltenden Nitrile wirkt Natriumthiosulfat und in ähnlicher Weise Thialdin, Carbothialdin und Kaliumxanthogenat, aber in verschiedenem Grade. Mit Thialdin tritt zuweilen auch verstärkte Giftwirkung ein. Auch Alkohol wirkt auf einige Nitrile entgiftend, besonders auf Acetonitril und Formaldehydcyanhydrin, entweder weil durch die leichte Oxydierbarkeit desselben die Nitrile vor Oxydation geschützt werden oder weil der durch die Oxydation gebildete Aldehyd Blausäure bindet.

Über eine rasche Methode zum Nachweise der pflanzlichen Gifte in der gerichtlichen Medizin; von E. di Mattei³. Verf. hatte schon früher gezeigt, daß es möglich sei, die gewöhnlicheren Alkaloide zu erkennen und zu identifizieren mit Hilfe der Unterscheidungsmerkmale ihrer mit dem Bouchardatschen Reagens (10 g Jod, 20 g Jodkalium, 500 g Wasser) erhaltenen Niederschläge. In einer neuen Versuchsreihe hat er nun vor allem die Möglichkeit bestätigt, auf Grund der verschiedenen Merkmale der Niederschläge, auch die aus einer Leiche nach Vergiftung extra-

1. Journ. of Amer. Assoc. No. 28; d. Dtsch. med. Wchschr. 1904, 1002.

2. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 168.

3. Riform medic. 1903, No. 40.

hierten Alkaloids-substanzen zu identifizieren. Tatsächlich geben auch die aus den Eingeweiden von vergifteten Leichnamen extrahierten Alkaloids-substanzen bei geeigneter Behandlung mit dem Bouchardatschen Reagens Niederschläge, welche den gewöhnlichen Lösungsmitteln und den allgemeinen Farbreagentien gegenüber sich ganz analog verhalten wie die Niederschläge derselben Pflanzengifte in reinem Zustande. Nach Feststellung dieser Tatsache hat sich der Verf. angeschickt, die Versuchstechnik der klassischen Methoden zum toxikologischen Nachweise der Alkaloide zu verkürzen und zu vereinfachen, und zwar durch direkte Isolierung des Giftes durch Fällung mit Jodjodkalium. Um darnach das an das Jod gebundene Alkaloid frei zu machen, verdampft Verf. den gebildeten voluminösen Niederschlag mit Barytwasser, um hierauf gleich das freie Alkaloid in einem geeigneten Lösungsmittel aufzufangen.

Über den Nachweis von Salicylsäureverbindungen und Antifebrin im Harn; von Gregoire und Hendrik¹. Verf. empfehlen den Harn direkt nach Ansäuerung mit Phosphorsäure mit Äther auszuschütteln. Aus dem ätherischen Auszuge verjagt man dann nach Zugabe von etwas Wasser den Äther, kocht kurze Zeit mit $\frac{1}{4}$ Volumen Salzsäure und gibt nach dem Abkühlen 1 ccm gesättigtes Karbolwasser zu und einige Tropfen Chlorkalklösung, wobei eine Rotfärbung, die bei Zugabe von konzentriertem Ammoniak in Blau übergeht, die Anwesenheit von Antifebrin anzeigt. Diese Reaktion tritt noch bei 1 : 100000 ein, und zwar bei Verabreichung von Antifebrin schon nach einer Stunde sehr kräftig, beginnt nach acht Stunden schwächer zu werden und verschwindet nach 24 Stunden. Bei gleicher Arbeitsweise läßt sich im ätherischen Auszuge des Harns auch Salicylsäure mit der Eisenreaktion nachweisen, sowohl wenn sie als solche, oder als Salol oder als andere Salicylverbindung gegeben wurde.

Über Vergiftung durch äußerlich angewandte Pikrinsäure; von J. Stuart Rose². Etwa zwei Tage nach dem Gebrauche einer 7%igen Pikrinsäuresalbe zur Heilung einer Verbrennung erkrankten ein 9jähriger Knabe und ein 45jähriger Mann an Mattigkeit, Erbrechen, Durchfall, Kopfschmerzen und leichtem Fieber. Es trat eine starke Gelbfärbung von Haut und Haaren ein; der Urin enthielt Eiweiß, war dunkelbraun, enthielt aber weder Blut noch Gallenfarbstoffe. Als man bei dem Knaben nach einiger Zeit die Salbe nochmals versuchte, traten dieselben Erscheinungen auf, begleitet von einem papulösen Ausschlag, der nach Aussetzen des Mittels wieder verschwand. Niemals traten Vergiftungserscheinungen bei der Anwendung von 1%igen Pikrinsäurelösungen auf.

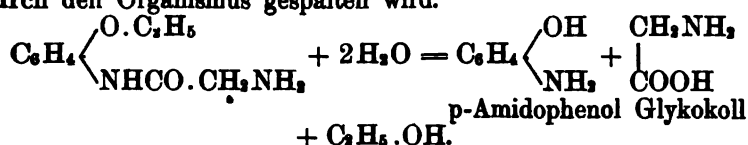
Zur Ermittlung des Phenokolls in Vergiftungsfällen; von Andrea Archetti³. Verf. stellte durch Versuche fest, daß das

1. Bull. de l'Assoc. belge des chim. 18, 94; d. Chem. Centralbl. 1904, II, 155.

2. Durch Münch. med. Wchschr. 1904, 584.

3. Chem.-Ztg. 1904, 597.

Phenokoll entgegen der Behauptung von Mosso beim Durchgang durch den Organismus gespalten wird.



Beim Arbeiten nach dem Stas-Ottoschen Verfahren geht das p-Amidophenol in den Äther aus der sauren Flüssigkeit, in größerer Menge nach dem Alkalisieren. Der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat eine violette Färbung, ähnlich der bei Strychnin, die später, besonders wenn man die Mischung gelinde erwärmt, in Blau und in Grün übergeht, mit Bromwasser entsteht eine schwach violette, mit Salpetersäure eine rosenrote Färbung; nach dem Verdampfen der salpetersauren Lösung verbleibt ein gelber Rückstand, der durch Zusatz von Kalilauge nicht verändert wird. Die mit Äther erschöpfte wässrige alkalische Flüssigkeit gibt an Chloroform nichts ab; sie enthält das Glykokoll, dessen Anwesenheit durch folgende Reaktionen zu erkennen ist: 1. rote Färbung mit Eisenchlorid; 2. mit Kupfersulfat und überschüssiger Kalilauge Bildung einer klaren blauen Flüssigkeit. Mit Bromwasser, wie auch mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure tritt keine Reaktion ein.

Nachweis des Strychnins in den Knochen; von Angelo De Dominicis¹. Verf. vergiftete einen 7,6 kg schweren Hund mit einer Lösung von 1 cg salzsauren Strychnins in Wasser, nahm nach 24 Stunden die langen Knochen der Hinterbeine ab, befreite sie von jeder Spur von Weichteilen und behandelte die fein zerkleinerten Knochen nach Stas-Otto. Es gelang ohne besondere Schwierigkeit Strychnin mikrochemisch mittels Schwefelsäure und Kaliumbichromat sowie durch den bitteren Geschmack nachzuweisen.

Vergiftung mit Strychninweizen; von H. Wefers-Bettink². Verf. berichtete über zwei Vergiftungen mit Strychninweizen. Im ersten Falle fand ein Mann beim Essen von Pfannkuchen die verdächtigen, mit Anilin rot gefärbten Weizenkörner, welche die Frau für Speckschnitten ausgab. Sämtliche zur Untersuchung eingelieferten Körner waren sieben. Die Analyse ergab, daß aus zwei derselben 0,2 mg Strychnin abgeschieden wurden, im Kuchen selbst wurde kein Strychnin gefunden, so daß die Menge des Giftes im höchsten Falle 0,7 mg betragen konnte. Im zweiten Falle hatte eine unverheiratete Mutter ihrem Kinde, einem Säugling von zwei Monaten, Mäuseweizen gegeben. Zur Untersuchung wurde eine Tasche mit einer Anzahl Körner Mäuseweizen eingeliefert und eine Kinderwindel mit festen und dem Reste von flüssigen Fäkalien, in

1. Vierteljahrsschr. f. ger. Med. 1904, 284.

2. Pharm. Weekbl. 1904, No. 27.

denen zwanzig aufgequollene Körner von der gewöhnlichen Farbe des Mäuseweizens gefunden wurden. Der bittere Geschmack der Körner der Tasche wies auf Strychnin, und die chemische Untersuchung bestätigte diese Annahme. Der Auszug eines Korns bewirkte bei einem Frosch Tetanuserscheinungen. Der Inhalt des Verdauungskanals enthielt die Körner wenig verändert. Sechs Körner der festen Fäkalien ergaben bei der chemischen Untersuchung eine deutliche Reaktion auf Strychnin. Der Vergleich mit einer Strychninlösung von bekannter Stärke ließ eine Schätzung auf 0,05 mg Gehalt der sechs Körner zu, das Kind mußte also etwa 1,825 mg des Alkaloïds aufgenommen haben. Diese wurden in der Windel gesucht, welche zu diesem Zwecke mit $\frac{1}{2}$ % salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen wurde. Die Untersuchung ergab eine zweifelhafte Reaktion auf Strychnin.

Über die Giftigkeit der Teerfarbstoffe hat G. W. Chlopin¹ eine längere Untersuchung ausgeführt. Von 50 untersuchten Farbstoffen wurden 15 gefunden, die bei der Darreichung als giftig erschienen, 20 andere verursachten bei den Versuchstieren mehr oder weniger starke Störungen der Verdauung, der Nierentätigkeit oder des Allgemeinbefindens, sodaß sie als verdächtig bezeichnet werden mußten. Giftig waren: *Aurantia*, *Mandarin* (Orange II), *Metanilorange* (Methylorange), *Buttergelb*, *Auramin O*, *Brillantgrün*, *Aurin* (Natriumsalz), *Echtblau R* für Baumwolle, *Ursol D*, *Thiokatechine* 1, 2, 3 und T, *Noir autogénique*, *Noir Vidal*. Verdächtig waren: *Metanilgelb*, *Anilinorange T*, *Pyrotin RR*, *Ponceau RK*, *Benzo- purpurin*, *Erica B*, *Citrongelb* (?), *Jodgrün*, *Säuregrün*, *Bayrischblau DBF* und *DSF*, *Cerise DN*, *Jodeosin*, *Rhodamin B* und *G*, *Chrysanilin*, *Benzoflavin II*, *Methylengrün*, *Primulin*, *Chinolingelb*. Bei der Prüfung auf Schädlichkeit gegenüber der menschlichen Haut, ausgeführt durch Tragen von wollenen oder baumwollenen, mit den betr. Farbstoffen gefärbten Binden an Händen und Füßen während einer Zeit von 10 bis 18 Tagen, wurden nur zwei gefunden, nämlich *Auramin O*, das eine schwache Reizung der Haut hervorrief, und *Ursol D*, das eine heftige Entzündung der Haut verursachte. Die meisten giftigen Farbstoffe sind unter den gelben und orangenen zu finden, dann kommen die blauen, braunen und schwarzen; sehr wenige sind unter den violetten und grünen Farbstoffen anzutreffen. Unter den roten ist vorläufig nur ein verdächtiger und kein giftiger gefunden worden.

Eine Zusammenfassung der Berichte und Mitteilung der königl. Kommission für Arsenvergiftung; von J. L. Baker². Verf. gab eine übersichtliche Zusammenstellung der bis Ende 1903 von der zum Studium der Massenvergiftung durch arsenhaltiges Bier 1900 in England eingesetzten Kommission herausgegebenen Berichte und Vorschläge. U. a. gab die Kommission der Arsenbestimmung auf elektrolytischem Wege der Vorzug vor dem Verfahren nach

1. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 323.

2. Journ. Soc. Chem. Ind. 1904, 159.

Marsh-Berzelius, wegen der Einfachheit der Ausführung, Erlangung gleicher Ergebnisse durch verschiedene Analytiker durch Anwendung bestimmter Stromstärken, Möglichkeit der direkten Prüfung von Bier, Malz u. s. w., ohne Zerstörung der organischen Substanz u. s. w.

Die Möglichkeit der Verunreinigung von Malz mit Arsen bei der Anwendung von Schwefel bei der Darre; von J. L. Baker und W. D. Dick¹. Die Zugabe von Schwefel zur Feuerung zur Erzielung heller Biere ist, wie Verf. nachweisen, insofern gefährlich, als der Schwefel das in den Kohlen enthaltene fünfwertige nicht flüchtige Arsen zu dreiwertigem reduziert, welches durch Verflüchtigung alsdann ins Malz gelangen kann.

Arsen in der menschlichen Nahrung. Die täglich mit der Nahrung aufgenommene mittlere Arsenmenge beträgt nach A. Gautier und P. Clausmann² ungefähr $\frac{1}{1000}$ mg, oder im Jahre 7,66 mg. Die meisten Lebensmittel enthalten Arsen, allerdings nur in sehr kleinen Mengen; verhältnismäßig das meiste Arsen wird durch den Wein, das Trinkwasser und das Kochsalz eingeführt. Die regelmäßige Ausscheidung des Arsens erfolgt durch die Abschuppung der Oberhautzellen, durch den Ausfall des Haares, durch das Schneiden des Haares und der Nägel, durch den Monatsfluß und durch den Kot. Sobald sich nun im Körper eine Menge findet, die sich dem $\frac{1}{10}$ eines Milligramms schon nähert, so muß man bei gerichtsärztlicher Untersuchung annehmen, daß diese Menge nichts mehr mit dem Normal-Arsengehalt zu tun hat.

Das Vorhandensein von Arsen in normalen Geweben des tierischen Organismus ist durch Gautier u. a. wiederholt festgestellt und mittels der von Gosio zuerst angewandten biologischen Methode bewiesen worden. Auch M. Segale³ bestätigte diese Tatsache, wies aber gleichzeitig darauf hin, daß man mit den sogenannten Arsenpilzen, z. B. mit *Penicillium brevicaulis*, unter Umständen auch keine Reaktion erhalten kann. Bringt man z. B. Kulturen dieses Mikroorganismus auf frische Organe, so erhält man keine Arsenreaktion, wohl aber, wenn man sie auf autolytierte Gewebe bringt, d. h. erst nach Lösung des Arsens aus organischer Verkettung. Arsen findet sich in der Schilddrüse, Milz, Leber, Niere, Thymus, Hoden, Prostata, Speicheldrüse, im Bulbus des Auges, Muskeln, Nebenniere, Placenta, Menstrualblut; es fehlt in den Horngebilden (Federn, Haaren, Klauen). Durch Kontrollversuche konnte die Gegenwart von Tellur ausgeschlossen werden.

Die elektrolytische Bestimmung von Arsen; von S. R. Trotmann⁴. Verf. beschrieb an der Hand einer Abbildung einen Apparat, den er schon seit zwei Jahren zur elektrolytischen Bestimmung von Arsen benutzt hat und der die Erkennung von 0,000,002 g Arsentrioxyd gestattet. Ein Glaszylinder, dessen untere Öffnung mit

1. Journ. Soc. Chem. Ind. 1904, 174. 2. Sem. méd. 1904, No. 29;
d. Pharm. Centralh. 1904, 894. 3. Ztschr. f. physiol. Chem. 42, 175—80;
d. Pharm.-Ztg. 1904, 874. 4. Journ. Soc. Chem. Ind. 1904, 177; d.
Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 560.

Pergamentpapier überbunden ist, trägt oben einen Kautschukstöpsel und unterhalb desselben eine Gasableitungsröhre, an die sich Trockenröhre und Glühröhre anschließen. Durch den Kautschukstöpsel geht die Röhre eines Tropftrichters zum Einfüllen des Untersuchungsmaterials, sowie ein die Platinkathode tragender Leitungsdraht. Der Zylinder steht in einem Glasgefäß und ist von der ringförmigen Anode umgeben. Das Ganze steht in einem mit Wasser gefüllten Kühlgefäß. Dem Elektrolyten werden einige Tropfen Zinksulfatlösung zugesetzt. Zur Wasserzersetzung dient Starkstrom, der durch einen Lampenwiderstand reguliert wird. Das Untersuchungsmaterial kann ohne Zerstörung der organischen Substanz in die Zersetzungs- zelle gebracht werden.

Über die elektrolytische Bestimmung geringer Arsenmengen; von H. J. S. Sand und J. E. Hackford¹. Verff. stellten fest, daß für die Entwicklung von Arsenwasserstoff auf elektrolytischem Wege die Verwendung von Platinkathoden ungeeignet ist, empfehlenswert sind Bleielektroden. Fehler, die durch etwaige Gegenwart fremder Metalle verursacht werden können, lassen, ausgenommen bei Quecksilber, durch Zusatz von Bleiacetat oder Zinksulfat zum Elektrolyten aufheben. In alkalischen Lösungen von Arsenaten oder Arseniten und unter Anwendung von Blei oder Zinkkathoden ist die elektrolytisch nachweisbare Arsenmenge ungefähr dreißigmal so groß als in saurer Lösung.

Zur Kenntnis des biologischen Arsennachweises; von Walther Hausmann². Die Aktinie *Aiptasia diaphana* lebt mit Algenzellen in Symbiose. Bringt man die Aktinie in schwach arsenhaltiges Meerwasser (0,03 mg in 100 ccm), so entwickelt sich bereits nach 3 Stunden ein knoblauchartiger Geruch. Dabei wandern nun die symbiotisch lebenden Algen aus, so daß man durch diese Art der Vergiftung ein prinzipielles Mittel zur Aufhebung der Symbiose hat. Tellurigaures Natrium und die entsprechende Selenverbindung verhalten sich analog; auch hier sind die Algen die Produzenten der übelriechenden Gase.

Über eine Vergiftung nach dem Genuße eines arsenikhaltigen Brotes; von R. Krzizan und W. Plahl³. Die Ergebnisse der Untersuchung von Brotresten, die zu einer Vergiftung Anlaß gegeben hatten, sind insofern von Interesse, als die Gegenwart von Arsen schon durch die von selbst auftretende Tätigkeit von Schimmelpilzen angezeigt wurde. Die Brotreste wurden in mit Uhrgläsern bedeckten Bechergläsern sich selbst überlassen, nach 6 Tagen zeigte sich ein starker Knoblauchgeruch und mehr oder weniger kräftige Pilzwucherung, bei einzelnen Stücken trat letztere erst nach dem Befeuchten mit Wasser und in geringerem Grade auf. Mit der Zunahme des Wasserverlustes durch Austrocknen des Brotes hörte

1. Proceed. chem. Soc. 1904, 128; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, II, 294.

2. Beitr. z. chem. Physiol. u. Path. 5, 897; d. Chem. Centralbl. 1904, I, 1586.

3. Österr. Chem.-Ztg. 1904, 269.

die Lebenstätigkeit auf und der Knoblauchgeruch verschwand allmählich.

Über einen Vergiftungsfall infolge Genusses von arsenhaltigem Wein berichtete Alph. Vallet¹. Ein Weinhändler hatte Wein zum Zwecke der Färbung und Konservierung mit Schwefelsäure versetzt, welche 4,17 g Arsen trioxyd im Liter enthielt. Zwei der fraglichen Weinproben, deren Genuß bei einer Familie Vergiftungserscheinungen hervorgerufen hatte, enthielten 0,036 bezw. 0,042 g Arsen trioxyd im Liter.

Für den Nachweis von Arsen in der Asche feuerbestatteter Leichen kommen nach C. Mai² in erster Linie größere, intakte Knochenstücke in Betracht, während der Nachweis von Arsen in pulverigen oder Mischaschen (Zinksärge, Metallbeschläge u. s. w.) stets nur mit größter Vorsicht aufzunehmen sein wird. So fand Verf. in ganzen Knochen kein Arsen, wohl aber im pulverigen Anteil des Untersuchungsmaterials. Aus dem pulverigen Anteil hatte Verf. eiserne Nägel und Schrauben vorher herausgesucht, dieselben erwiesen sich als stark arsenhaltig. Der Arsengehalt des pulverigen Anteils wird wahrscheinlich auf das Vorhandensein von kleinen Eisenteilchen zurückzuführen sein. Vom forensischen Standpunkte aus wäre es daher wünschenswert, daß bei der Feuerbestattung die Leichen ausschließlich in Särgen aus leichtem, rohem Holz zur Verbrennung gelangen, die ohne Metallteile zusammengefügt und keinerlei Metallzierate u. dgl. besitzen.

Über die Flüchtigkeit des Sublimats in wässriger Lösung; von A. Minozzi³. Da nach verschiedenen Autoren bei der Destillation der Sublimat enthaltenden Flüssigkeiten etwas Sublimat übergeht, so stellte Verf. Versuche darüber an, wieviel von letzterem unter verschiedenen Bedingungen übergeht. Da es sich bei toxikologischen Untersuchungen meistens nur um den Nachweis einiger Zentigramm Sublimat in verdünnter Lösung handelt, so wird, wie aus den Versuchen Verfs. hervorgeht, die Menge, die durch Destillation verloren geht, das Analysenresultat nicht merklich beeinflussen.

Über eine Möglichkeit der Bleivergiftung bei Kindern; von Focke⁴. Verf. fand, daß von 20 verschiedenen Bogen mit Abziehbildern, die aus mehreren Papiergeschäften stammten, ein Viertel mehr oder weniger erheblich bleihaltig war. Man tut also gut, einstweilen von dem Gebrauch der Abziehbilder als Kinderspielzeug abzuraten.

Geht bei Vergiftungen mit Barytsalzen dieses Metall in den Harn über und in welcher Form wird es ausgeschieden und resorbiert?; von L. Santi⁵. Bei einem mit Chlorbaryum vergifteten Hunde konnte das Baryum sowohl im Harn als im Blute nachgewiesen werden; in ersterem war es in geringerer Menge als in

1. Journ. de Pharm. et de Chim. 1904, 541; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 288.

2. Ztschr. f. anal. Chem. 1904, 617.

3. Boll. Chim. Farmac. Fasc. 21, 745.

4. Deutsche med. Wochenschr.

1904, 1742.

5. Gazz. Chim. Ital. 1908, P. II, fasc. III.

letzterem vorhanden; im Harn wurde zugleich eine geringe Abnahme der Sulfatschwefelsäure und eine Zunahme der gepaarten Schwefelsäuren beobachtet. Sowohl im Blute als im Harn wird das Baryum durch doppeltkohlensaures Natron und durch Kohlensäure in Lösung gehalten.

Über eine Borsäurevergiftung; von C. L. Best¹. Verf. beschrieb einen tödlich verlaufenden Fall von Borsäurevergiftung. Etwa 6 Unzen chemisch reinen Borsäurepulvers wurden benutzt, um eine Wunde in der Leistengegend zu tamponieren. Die folgenden Symptome wurden beobachtet: Hautausschlag, Cyanose, kalter Schweiß, schwacher unregelmäßiger Puls (138), Fieber (100,8° F.), Atmung 38 und schweres Erbrechen.

Eine Massenvergiftung durch Kartoffelsalat; von Dieudonné². Verf. beobachtete bei 150 Personen nach Genuß von Kartoffelsalat Erscheinungen, wie solche bei Fleischvergiftungen vorkommen. Metallische Gifte konnten weder im Salat noch in den zu seiner Bereitung verwandten Ingredienzien nachgewiesen werden. Ebenso war eine Solaninvergiftung auszuschließen, da der Solaningehalt der Kartoffeln nur 0,021 g pro kg betrug. Bei der bakteriologischen Prüfung fand man im Salat eine Bakterienart, die als *Proteus vulgaris* erkannt wurde. Spritzte man Bouillonkulturen dieser Bakterien subkutan oder intraperitoneal Mäusen oder Meerschweinchen ein oder verfütterte sie mit Brot, so blieben die Tiere gesund. Wurden dagegen sterile Kartoffeln infiziert und nach 18–24 Stunden verfüttert, so starben die Tiere unter den Erscheinungen eines heftigen Darmkatarrhs. In den Organen war mikroskopisch und kulturell nur ganz vereinzelt *Proteus vulgaris* nachweisbar. Die Tiere gingen offenbar an den in den Kartoffeln vom *Proteus* gebildeten giftigen Stoffen zu Grunde. Wenn steriles Fleisch mit dem *Proteus* infiziert und verfüttert wurde, so starben die Mäuse, Ratten und Meerschweinchen dagegen blieben gesund. Die zum Salat verarbeiteten Kartoffeln waren bereits tags zuvor gekocht, geschält, in Stücke geschnitten und über Nacht in großen Körben aufbewahrt worden. Erst am Vormittag wurde davon Salat bereitet. In der Nacht und am Vormittag war die Außentemperatur sehr hoch. Es ist wahrscheinlich, daß derartige durch Kartoffelsalat hervorgerufene Massenerkrankungen häufig auf Proteusinfektion beruhen und nicht immer Solaninvergiftungen sind.

Über Senfvergiftung; von Ernst Kolbe³. Eine Frau hatte wiederholt gegen Magenschmerzen eine Kur mit Senfkörnern angewendet. Die letzte Kur hatte sie vier Tage vor der Vergiftung begonnen und zuletzt 5–6 stark gehäufte Teelöffel voll und noch mehr am Tage genommen. Es traten darauf Erscheinungen ein, die sich dem Bilde einer narkotischen Vergiftung nähern. Im Urin fanden sich am ersten Tage der Beobachtung 5 % Zucker, Spuren von Eiweiß, am zweiten Tage nur noch Spuren von Zucker, kein Eiweiß, am dritten Tage war der Urin normal.

Vergiftung durch gefroren gewesene Speisepilze. Verschiedene eßbare Pilze, wie z. B. *Steinpilz* (*Boletus edulis*), *Sandpilz* (*Boletus variegatus*), *Pfifferling* (*Cantharellus cibarius*), *Musseron*, welche sämtlich leichtem Nachtfrost durchgemacht hatten, äußerlich jedoch nicht dadurch gelitten zu haben schienen, verursachten schon 2½ Stunden nach dem Genuße Übelkeit, Erbrechen, Krämpfe und Gliederschmerzen und erst nach 8 Tagen trat vollständige Genesung ein⁴.

Unterscheidung des Wasserschierling- und Kalmusrhizoms. Über einen Vergiftungsfall durch Genuß des Rhizoms von *Cicuta virosa* an Stelle von Kalmusrhizom berichtete E. Spaeth⁵. Zwei Knaben, die in der Nähe des

1. Transact. Chicago Path. Bd. VI, 161; d. Biochem. Centralbl. 1904.

2. Münch. med. Wochenschr. 1903, 2282.

3. Dtsch. med. Wochenschr.

1904, 287.

4. Südd. Apoth.-Ztg. 1904, 789.

5. Ebenda 584.

Flusses tot gefunden wurden, zeigten im Magen- und Darminhalt reichliche Mengen von Kalmusrhizomstücken, wie die vergleichende mikroskopische Untersuchung ergab. Bei sehr sorgfältiger Prüfung aller Pflanzenreste mit dem Mikroskope konnten auch Stücke des Wasserschierlingrhizoms, der an jenem Flußufer gemeinsam mit Kalmus vorkommt, aufgefunden werden. Durch Vergleichspräparate wurde der sichere Nachweis des Schierlings ermöglicht. Neben anderer Anordnung der Interzellularen diente besonders das stärkeführende Parenchym als Erkennungszeichen. Während bei *Acorus Calamus* die Zellen mit sehr kleinen Stärkekörnern dicht gefüllt sind, führt das Parenchym des Wasserschierlings weit größere, meist dreieckige, gekielte Stärkekörner, wodurch es sofort mikroskopisch unterscheidbar ist. Im Aussehen ist, besonders im Frühjahr vor der Blattentwicklung, eine Verwechslung junger Schierlingrhizome mit Kalmusrhizom immerhin möglich. Der Nachweis des Cicutin und des Cicutoxin ist für solche Fälle zu unsicher und deshalb die mikroskopische Prüfung vorzuziehen.

Über das Verhalten von Kohlenoxyd im Organismus; von P. Giacosa¹. Verf. versuchte die noch immer ungelöste Frage zu entscheiden, ob das Kohlenoxyd im Organismus oxydiert wird. Kohlenoxydblut wurde in zwei Portionen geteilt, zu der einen Lungengewebe hinzugefügt, durch beide ein Luftstrom hindurchgeführt, das entweichende Kohlenoxyd mittels Palladiumchlorür aufgefangen und nach der Fodorschen Methode das reduzierte Palladium quantitativ bestimmt. Es ergab sich, daß die mit Lungengewebe versetzte Portion weniger Kohlenoxyd, hingegen mehr Kohlensäure abgab als die ohne Lungengewebe, daß mithin tatsächlich eine Oxydation des Kohlenoxyd zu Kohlensäure stattgefunden hatte. Außerdem wird aber durch das Lungengewebe die Dissoziation des Kohlenoxydhämoglobins erhöht.

Untersuchungen betr. Kohlenoxydvergiftung; von Straßmann². Verf. berichtete über Versuche, betr. das Eindringen von Kohlenoxyd in Leichen, die er gemeinsam mit Arth. Schulz angestellt hat. Zum Nachweise des Kohlenoxyds diente außer der spektroskopischen Methode und den chemischen Farbenreaktionen die empfindliche Palladiumprobe. Ein differential-diagnostisch wichtiges Merkmal zur Unterscheidung von Vergiftung mit Kohlenoxyd und Diffusion ist außer dem schon von Mirto betonten Leberbefunde (Oberfläche von hellroter, Hinterfläche von gewöhnlicher Farbe) der Farbenkontrast der oberflächlich gelegenen, mit Kohlenoxyd gesättigten und der darunter gelegenen an Kohlenoxyd noch armen Muskelschichten, wie er bei der Brustmuskulatur besonders schön hervortritt. Im allgemeinen dringt aber sowohl bei einer Kohlendunstatmosphäre, wie die Versuche von de Dominicis lehren, als auch in einer Leuchtgasatmosphäre Kohlenoxyd nur langsam in die Leiche ein.

Zur Geschichte und Ausführung des mikroskopischen Blutnachweises nach L. Teichmann; von H. Kunz-Krause³.

Zum Nachweis von Blut empfiehlt Utz⁴ folgende Methode mit Phenolphthalin, dem durch Kochen von Phenolphthalein mit

1. Atti della R. Accad. della scienze de Torino Bd. 38; d. Biochem. Centralbl. 1904. 2. Ärztl. Sachverst.-Ztg. 1904, 403. 3. Pharm. Centralh. 1904, 257. 4. Chem.-Ztg. 1903, 1151.

Zinkstaub in alkalischer Lösung erhaltenen Reduktionsprodukte, das bereits von anderen zum Nachweise von Oxydasen verwendet worden ist. Eine geringe Menge der bluthaltigen Substanz wird mit 0,5—1,0 ccm der alkalischen, farblosen Phenolphthalinlösung einige Minuten beiseite gestellt und dann nach dem Umschütteln 2—3 Tropfen einer 0,1 %ig. Lösung von Wasserstoffperoxyd zugesetzt. Ist Blut zugegen, so entsteht sofort eine deutliche Rosafärbung. Zur Kontrolle kann man einen anderen, nicht blutigen Teil des befleckten Körpers in gleicher Weise behandeln. Das Reagens gibt auch mit größeren Mengen Wasserstoffperoxyd keine Färbung. Erwärmen der Lösung ist zu vermeiden. Blutflecken auf Eisenteilen schabt man ab und behandelt das Pulver bei gewöhnlicher Temperatur einige Minuten mit 1—2 ccm Reagens, filtriert rasch durch ein möglichst kleines Filter und setzt dann Wasserstoffperoxyd hinzu. Die Reaktion soll empfindlicher sein als die van Deensche und die Rosselsche Reaktion.

Zum Nachweis von Blut in Kleiderstoffen u. s. w. verfährt man nach Popp¹ nach folgendem Gange: Man löst den Fleck langsam in ganz wenig physiologischer Kochsalzlösung und zwar in einer auf dem Objektträger zu bildenden feuchten Kammer und sucht unter dem Mikroskope zwischen den Fasern nach Blutzellen. Sodann saugt man die Lösung in ein Kapillarröhrchen und unterwirft sie der spektroskopischen Prüfung. Darauf bläst man die Flüssigkeit wieder auf den Objektträger, trocknet langsam an und befeuchtet mit schwach alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung. Bei Anwesenheit von Blut tritt durch die Oxydasewirkung Schaumbildung ein. Fügt man zu der schaumigen Masse noch eine Spur Phenolphthalin, so entsteht bei Anwesenheit von Oxydasen sofort starke Rotfärbung. Außerdem muß das Blut noch durch die Bildung von Hämkristallen nachgewiesen werden.

Über den Nachweis von Blutkörperchen mittels Chinin teilte H. Marx² folgendes mit: Mit einer 1 %ig. Chininlösung lassen sich die Kerne des Vogelblutes scharf und deutlich zur Anschauung bringen und können nachher noch mit Methylenblau gefärbt werden. Für den Nachweis der Säugetierblutkörperchen ist der Zusatz von 33 %ig. Kalilauge, welche die hämolytische Wirkung des Chinins kompensiert, erforderlich. Man kann dann noch mit Eosin färben. Auf diese Weise gelang der Nachweis der Blutkörperchen in Blutflecken aus dem Jahre 1878, in Blutspuren, welche auf einem Beil, auf Holz angetrocknet, und in Blut, das auf 150—200° C. eine halbe Stunde erhitzt worden war.

Über den forensischen und quantitativen Blutnachweis. Uhlenhut gab auf der Naturforscher-Versammlung zunächst einen geschichtlichen Überblick über seine Methode und schilderte ihren jetzigen Stand. Alle Einwendungen, die man gegen das Verfahren erhoben hätte, haben sich bei näherer Prüfung als richtig erwiesen.

1. Ztschr. f. öffentl. Chem. 1904, 355.

2. Deutsche med. Wchschr. 1904, No. 2; d. Pharm. Ztg. 1904, 124.

Man hat das Prinzip seiner Methode auf andere Gebiete übertragen und ist jetzt auch in der Lage, Fleisch-, Wurstverfälschungen u. s. w. mit Sicherheit nachzuweisen. — Beumer wies namentlich darauf hin, daß gewisse Antisera eine nicht zu beseitigende Opaleszenz besäßen, die sie zur Benutzung für forensische Zwecke ungeeignet machten, da die Opaleszenz eine spezifische Trübung vortäuschen könne. Wie man Blut jeder Herkunft jetzt nachzuweisen vermag, so auch Knochen, wenn auslaugbare Teile an oder in ihnen noch vorhanden sind. — Schulz referierte über die bisherigen Versuche, Blut, das sich in Leinwand, Erde u. s. w. befindet, quantitativ zu bestimmen, und ging dann zur Besprechung eines neuen von ihm erprobten Verfahrens über, das auf einer besonderen Anwendung des biologischen Blutnachweises beruht. Was diesen zur quantitativen Bestimmung eignet, ist einmal der Parallelismus zwischen Intensität der Trübung und Konzentration der Lösung, zweitens das gesetzmäßige Verhalten im zeitlichen Ablauf der Trübungen. In den angestellten Versuchen ließ sich dort, wo das Blut durch schnelles Eintrocknen vor Zersetzung geschützt war, z. B. in Leinwand, nach 8 Monaten noch die ganze Menge bestimmen; in Sand, Gartenerde, Sägespänen machte sich wohl die Fäulnis allmählich geltend, aber auch hier waren 100 % noch nach 10 Tagen nachweisbar. Ein besonderer Vorzug der Methode ist die Spezifität, vermöge der man sogar in den Stand gesetzt ist, in einem Gemisch von verschiedenen Blutarten die einzelnen quantitativ zu ermitteln¹.

Forensischer Blutnachweis; von Uhlenhut². Die Grenzen der Spezifität der Präzipitinreaktion für menschliches Blut ergeben sich daraus, daß Affenblut fast ebenso stark gefällt wird wie Menschenblut. Praktisch wichtiger ist der Umstand, daß auch menschliche Eiweißkörper anderer Provenienz, wie eiweißhaltiger Urin, Samenflüssigkeit u. s. w. einen, wenngleich schwächeren positiven Ausfall der Reaktion bringen. Verf. verlangt daher 1. Benutzung möglichst hochwertiger Sera und 2. chemischen Blutnachweis vor Anstellung der biologischen Methode. Im Gegensatz zu Hansemann und Meyer (s. unten) konnte er bei Mumienmaterial keine spezifischen Fällungen erzielen.

Wirkung der wichtigsten Blutlösungsmittel auf die biologische Reaktion; von C. Ferrai³. Verf. untersuchte, inwieweit die gewöhnlichsten Blutlösungsmittel einen sicheren Ausgang der Reaktion gestatten. Er wies nach, daß außer dem Borax alle anderen Lösungsmittel, wie Natron- und Kalilauge, Cyankalium, Essigsäure, auch in sehr schwacher Konzentration, die Reaktion verhindern.

Eine einfache Methode zur forensischen Unterscheidung von Menschen- und Säugetierblut; von H. Marx und Ehrnrooth⁴. Die Methode beruht darauf, daß menschliche Blutkörperchen von menschlichem Serum (oder Lösung angetrockneten Blutes u. s. w.)

1. Ärztl. Sachverst.-Ztg. 1904, 408

2. Wiener med. Wochenschr.

1904, No. 48; d. Deutsche med. Wochenschr. 1904, 1696.

3. Boll. della

Accad. med. di Genova 18, No. 1; d. Biochem. Centralbl. 1904.

4. Münch. med. Wchschr. 1904, 298.

nicht agglutiniert werden, wohl aber von heterologem Serum, mit Ausnahme desjenigen vom Affen. Die Technik ist folgende: eine möglichst konzentrierte Lösung des angetrockneten Blutfleckes in 0,6 %ig. Chlornatrium-Lösung wird auf dem Objektträger mit einem Tropfen frischen Menschenblutes vermischt, mit dem Deckglas bedeckt und mikroskopiert. Je frischer das Blut, desto rascher die etwaige Agglutination. Die Agglutination durch heterologes Serum ist immer von Hämolyse begleitet.

Über die biologische Untersuchung von Mumienmaterial mittels der Präzipitinreaktion; von J. Meyer¹. Verf. kam auf Grund seiner mit allen Kautelen ausgeführten Experimente zu dem Ergebnis, daß die Präzipitinreaktion selbst für mehrtausendjähriges Material nicht an Wirksamkeit verliert und daß durch dieses biologische Verfahren der menschliche Ursprung von Mumienmaterial sich nachweisen läßt.

1. Münch. med. Wochenschr. 1904, 663.

Literatur.

a. Zeitschriften.

1. Aerztlicher Centralanzeiger.
2. Aerztlicher Praktiker.
3. Aerztliches Vereinsblatt.
4. Alumni-Report, Philadelphia College of Pharmacia.
5. American Chemical Journal.
6. American Druggist and pharmaceutical Record.
7. American Journal of Pharmacy.
8. The Analyst.
9. Annales de Pharmacie (Louvain).
10. Annalen der Physik und Chemie (Wiedemann).
11. Annalen der Chemie (Liebig).
12. Annali di farmacoterapia e chimica.
13. Annales de chimie et de physique.
14. Apothekerzeitung mit Repertorium der Pharmacie.
15. Apothekerzeitung, süddeutsche.
16. Arbeiten des Kaiserl. Gesundheitsamtes.
17. Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
18. Archiv der Pharmacie.
19. Archiv für Hygiene.
20. Archiv for Pharmaci og teknisk Chemi med deres Grundvidenskab.
21. Archives de Pharmacie.
22. Australasian Journal of Pharmacy.
23. Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft.
24. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
25. Berichte der deutschen pharmac. Gesellschaft.
26. Berichte über Land- und Forstwissenschaft in Deutsch-Ostafrika.
27. Berliner klinische Wochenschrift.
28. Bolettino chimico-farmaceutico (Milano).
29. Bolettino farmaceutico (Rom).
30. Botanisches Centralblatt.
31. Botanische Zeitung.
32. British and Colonial Druggist.
33. British Medical Journal.
34. Bulletin commercial de la Pharmacie centrale de France.
35. Bulletin de la société chimique de Paris.
36. Bulletin de Pharmacie du Sud-Est (Montpellier).
37. Bulletin de la société royale de Pharmacie. Bruxelles.
38. Bulletin of Pharmacy.
39. Canadian pharmaceutical Journal.
40. Centralblatt für Bakteriologie u. Parasitenkunde.
41. Centralblatt f. d. medicinischen Wissenschaften.
42. Centralhalle, pharmaceutische.
43. Chemical News.
44. Chemiker-Zeitung.
45. Chemiker und Drogist.
46. Chemische Zeitschrift.
47. Chemisches Centralblatt.
48. Die Chemische Industrie.
49. Chemische Revue der Fett- und Harzindustrie.
50. Chemist and Druggist.
51. Comptes rendus.
52. Czasopismo towarzystwa apté Kark.
53. Deutsch-Amerik. Apoth.-Zeitung.
54. Deutsche botan. Monatsschrift.
55. Deutsche Chemiker-Zeitung.
56. Deutsche Medicinal-Zeitung.
57. Deutsche Medicinische Wochenschrift.
58. Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentl. Gesundheitspflege.
59. Diarco medica farmaceutico.
60. Dingers Polytechn. Journal.

61. Druggists Bulletin.
62. Druggists Circular.
63. La Farmacia.
64. Farmaceutik Revy.
65. Farmacien.
66. Farmaceutisk Tidskrift.
67. Farmacista Italiano.
68. Flora.
69. Fortschritte der Medicin.
70. Friedreich's Blätter f. gerichtl. Medicin.
71. Gazzetta^a di Farmacia.
72. Gazzetta chimica Italiana.
73. Giornale di Farmacia e di Chimica.
74. Gysgyász (Budapest).
75. Hygienische Rundschau.
76. Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik.
77. Industrieblätter.
78. Journal de Pharmacia (Lissabon).
79. Journal der Pharmacie v. Elsass-Lothringen.
80. Journal de Pharmacie d'Anvers.
81. Journal de Pharmacie et de Chimie.
82. Journal de Pharmakologie.
83. Journal für practische Chemie.
84. Journal of the Society of chemical Industry.
85. Medicinisch-Chirurg. Rundschau.
86. Medicinische Neuigkeiten.
87. Milchzeitung.
88. Mitteilungen aus den Kgl. techn. Versuchsanstalten.
89. Molkereizeitung.
90. Monatshefte für Chemie.
91. Monatshefte für praktische Dermatologie.
92. Monementa farmaceutico (Rom).
93. Moniteur de la Pharmacie belge.
94. Moniteur scientifique.
95. Moniteur petit de la Pharmacie (Paris).
96. Monthly Magazine of Pharmacy.
97. Münchener medic. Wochenschrift.
98. National Druggist (St. Louis).
99. Naturwissenschaftl. Rundschau.
100. Nederl. Tijdschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxikologie.
101. New Idea (Detroit).
102. Notizblatt des Königl. bot. Gartens u. Museums Berlin.
103. Nouveaux remèdes (Paris).
104. Ny Pharmac. Tidning Kopenhagen.
105. Oesterr. Chemiker-Zeitung.
106. L'Orosi.
107. Pacific Record.
108. Pharmaceutic. Era.
109. Pharmaceutical Journal and Transactions.
110. Pharmaceutical Record.
111. Pharmaceutical Review.
112. Pharmaceutiskt Notizblad (Helsingfors).
113. Pharmaceutisches Journal.
114. Pharmac. Weekblad.
115. Pharmaceutische Post.
116. Pharmaceutische Wochenschrift.
117. Pharmaceutische Zeitschrift für Russland.
118. Pharmaceutische Zeitung.
119. Polytechnisches Notizblatt.
120. Proceedings of the American Pharmaceutical association.
121. Proceedings of the chemical Society (London).
122. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
123. Répertoire de Pharmacie.
124. Revue internationale des falsifications.
125. Revue Medico-thérapeutique.
126. Revue thérapeutique médico-chirurg.
127. Rundschau f. die Interessen der Pharmacie.
128. Schweizer. Wochenschrift für Chemie und Pharmacie.
129. Le Stazioni sperimentale agrarie italiane.
130. Süddeutsche Apothekerzeitung.
131. Svensk Apotekstidning Stockholm.
132. Therapeutische Monatshefte.
133. Tidskrift for Apotekervæsen Christiania.
134. Tropenpflanzer.
135. L'Union pharmaceutique.
136. Veröffentl. des Kaiserl. Gesundheitsamtes.
137. Vierteljahresschrift für gerichtl. Medicin.
138. Vierteljahresschrift für praktische Pharmacie.
139. Weekblad voor Pharmacie.
140. Western Druggist (Chicago).
141. Wiadomosci farmaceutyczne (Warschau).
142. Wiener medicinische Blätter.
143. Wiener Med. Wochenschrift.
144. Wochenschrift für Brauerei.
145. Zeitschrift des Allgem. Oesterr. Apotheker-Vereins.
146. Zeitschrift für angew. Chemie.
147. Zeitschr. f. angew. Mikroskopie (Weimar).
148. Zeitschrift f. analytische Chemie.

- | | |
|--|---|
| 149. Zeitschrift für anorgan. Chemie. | 156. Zeitschrift für physikalische Chemie. |
| 150. Zeitschr. f. Electrochemie. | 157. Zeitschrift für physiologische Chemie. |
| 151. Zeitschrift f. Hygiene und Infektionskrankheiten. | 158. Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie. |
| 152. Zeitschr. f. Hygiene. | 159. Zeitschrift für die Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel. |
| 153. Zeitschr. f. Kohlensäureindustrie. | |
| 154. Zeitschr. f. Naturwissenschaften. | |
| 155. Zeitschrift für öffentliche Chemie. | |

b. Einzelwerke.

(Wichtige Neuheiten auf dem Gebiete der pharmazeutischen Wissenschaften.)

Abegg, Prof. Dr., R., und Herz, Dr., W. *Chemisches Praktikum. Experimentelle Einführung in präparative und analytische Arbeiten auf physikalisch-chemischer Grundlage.* 2. Auflage. Göttingen 1904, Verlag von Vandenhoeck & Ruprecht. Preis 3,60 M.

Aschoff, Dr., Karl. *Mitteilungen aus der Schwanen-Apotheke in Bad Kreuznach.* Frühjahr 1904.

Berendes, Prof. Dr. *Der angehende Apotheker.* Lehrbuch der pharmazeutischen Hilfswissenschaften für den Unterricht der Eleven. Zwei Bände. I. Band: *Physik und Chemie.* II. Band: *Botanik, Pharmakognosie, Spezielle Pharmazie.* Dritte vermehrte und verbesserte Auflage. Stuttgart, Verlag von F. Enke. 1903 u. 1904.

Bericht über die dritte Jahresversammlung der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker in Stuttgart am 13. u. 14. Mai 1904. Herausgegeben unter Redaktion von A. Hilger. Berlin 1904. Verlag von Julius Springer.

Bericht über den V. Internationalen Kongress für angewandte Chemie, Berlin, 2.—8. Juni 1903. Herausgegeben von dem Präsidenten des Kongresses, Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Otto N. Witt und dem wissenschaftlichen Sekretär Dr. Georg Pulvermacher. Druck und Kommissionsverlag, Deutscher Verlag, Berlin. 1904. — 4 Bände. (255 Bogen.)

Bernstein, Alexander. *Die Milch.* Gemeinverständliche Darstellung der Eigenschaften, Bestandteile und Verwertung der Milch, der Versorgung der Städte und der Ernährung durch Milch. Berlin 1904, Verlag von Julius Springer. Preis 1,40 M.

Beyer, Dr., S. L. *Über die Verwendung kolloidaler Metalle (Silber und Quecksilber) in der Medizin.* Berlin 1904, Druck und Verlag von Leonhard Simion Nachf. Heft 6 der Modernen Ärztlichen Bibliothek, herausgegeben von Dr. Ferdinand Karewski, Berlin. Preis geh. 1 M.

Biechele, Dr., Max. *Mikroskopische Prüfung der officinellen Drogen* nebst Erläuterung der im Arzneibuche für das Deutsche Reich vorkommenden botanischen Bezeichnungen. Regensburg 1904, Verlag von A. Coppenrath. Preis 2 M.

Biedermann, Dr., Rudolf. *Chemisch-technisches Jahrbuch 1901.* Ein Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie. 24. Jahrgang. Braunschweig 1903, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn. Preis 15 M.

Biedermann, Dr., Rudolf. *Chemiker-Kalender 1905*. Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker, Mineralogen, Industrielle, Pharmazeuten, Hüttenmänner u. s. w. 26. Jahrgang. Berlin, Verlag von Julius Springer. Preis 4 M.
Blücher, H. *Ausgangsbuch für die chemische Industrie*. III. Jahrgang 1904. Wittenberg, Verlag von Herrosé & Ziemssen. 1904.

Bocquillon-Limousin, Dr., H. *Formulaire des médicaments nouveaux pour 1904*. Avec une introduction par Henri Huchard. Paris 1904. Librairie J. B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille. Preis geb. 2,50 M.

Borax und Boraxure als Arznei- und Konservierungsmittel. Herausgegeben vom Bunde deutscher Nahrungsmittelfabrikanten und -Händler. Nürnberg 1903. Wilh. Tümmels Buch- und Kunstdruckerei.

Centenaire de l'école supérieure de Pharmacie de l'Université de Paris 1803—1903, herausgegeben vom Direktor Guiguard und den Professoren der école supérieure de Pharmacie de Paris.

Cohn, Dr., Georg. *Die Riechstoffe*. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

Cohnheim, Prof. Dr., Otto. *Chemie der Eiweißkörper*. 2. Auflage. Braunschweig 1904, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn. Preis 8,50 M.

Crinon, C. *Revue des médicaments nouveaux et de quelques médications nouvelles*. Paris 1904. 11^e édition revue et augmentée. Rueff et Cie. éditeurs, Paris, Boulevard Saint-Germain. Preis geb. 3,20 M.

Czapek, Prof. Dr., Friedrich. *Biochemie der Pflanzen*. I. Band. Jena 1904. Verlag von Gustav Fischer. Preis 14 M.

Dieterich, Eugen. *Neues Pharmazeutisches Manual*. Neunte Auflage. Berlin 1904, Verlag von Julius Springer. Preis 14 M.

Fischer, Prof. Dr., Bernh. *Lehrbuch der Chemie für Pharmazeuten*, mit besonderer Berücksichtigung der Vorbereitung zum Gehilfenexamen. Fünfte Auflage. Stuttgart 1904, Verlag von Ferd. Enke. Preis 15 M.

Fischer, Prof. Dr., Ferd. *Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie*, mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik für das Jahr 1903. 1. Abteilung: Unorganischer Teil. Mit 185 Abbildungen. Leipzig, Verlag von Otto Wigand. 1904.

Fränkel, Dr., Sigmund. *Praktischer Leitfaden der qualitativen und quantitativen Harnanalyse* (nebst Analyse des Magensaftes) für Ärzte, Apotheker und Chemiker. Wiesbaden 1904, Verlag von J. F. Bergmann. Preis 2,40 M.

Gérard, Prof. Dr., E. *Traité des urines. L'Analyse des urines, considéré comme un des éléments de diagnostic*. 39 Figures dans le texte et une planche en couleurs. Paris. Vigot frères 1903. Prix 7 fr.

Gilg, Prof. Dr., E., Thoms, Prof. Dr., H., und Schedel, Dr. H. *Die Strophantus-Frage* vom botanisch-pharmakognostischen, chemischen und pharmakologisch-klinischen Standpunkt bearbeitet. Berlin 1904, Verlag von Gebrüder Bornträger. Preis 3,50 M.

Greenish, Prof., H. G., und Collin, Eugène. *An Anatomical Atlas of Vegetable Powders*, designed as an Aid to the Microscopie Analysis of Powdered Foods and Drugs. With 188 Original Illustrations. London, J. and A. Churchill, 7 Great Malborough Street. 1904.

Guttman, Dr., Leo F. *Prozenttabellen für die Elementaranalysen*. Braunschweig 1904, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn. Preis 2,40 M.

Haberland, Prof. Dr., G. *Physiologische Pflanzenanatomie*. 8. Auflage. Leipzig 1904. Verlag von Wilh. Engelmann. Preis 18 M.

Hager, Dr., H. *Das Mikroskop und seine Anwendung*. Handbuch der praktischen Mikroskopie und Anleitung zu mikroskopischen Untersuchungen. Vollständig umgearbeitet und in Gemeinschaft mit Reg.-Rat Dr. O. Appel, Dr. G. Brandes, Prof. Dr. P. Stolper neu herausgegeben von Prof. Dr. Karl Mez. Neuste, stark vermehrte Auflage. Berlin 1904, Verlag von Julius Springer. Preis 8 M.

Hasterlik, Inspektor Dr., Alfred. *Unsere Lebensmittel*. Eine Anleitung zur Kenntnis der wichtigsten Nahrungs- und Genußmittel, deren

Vorkommen und Beschaffenheit in gutem und schlechtem Zustande, sowie Hinweise auf ihre Verfälschungen. A. Hartlebens Chemisch-technische Bibliothek. Bd. 277. Preis 6 M.

Helfenberger Annalen 1903. Im Auftrage der Chemischen Fabrik Helfenberg A.-G. vorm. Eug. Dieterich herausgegeben von Dr. Karl Dieterich. Berlin 1904, Verlag von Julius Springer.

Holzner, Prof. Dr., Georg. *Tabellen zur Berechnung der Ausbeute an Malz und zur saccharometrischen Bieranalyse.* Vierte, verbesserte und durch eine Tabelle von Jais sowie eine Tabelle von Dr. Fr. Wiedmann und Dr. G. Kappeller vermehrte Auflage. München und Berlin 1904, Verlag von R. Oldenbourg. Preis geb. 7,50 M.

Just, Dr., Alexander. *Die analytischen Reaktionen der technisch wichtigen Elemente.* Mit Anhang: Anleitung zur Aufsuchung und Trennung der Elemente. A. Hartlebens Verlag in Wien. Preis 2 M.

Kahlbaum, Prof. Dr., Georg W. A. *Monographien aus der Geschichte der Chemie.* 8. Heft: *Justus von Liebig und Friedrich Mohr in ihren Briefen von 1834—1870*, mit Glossen, Hinweisen und Erläuterungen versehen in Gemeinschaft mit Otto Merckens und W. I. Baragiola. Leipzig 1904, Verlag von Joh. Ambros. Barth. Preis 8 M.

Kobert, Staatsrat Prof. Dr., R. *Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen für Naturforscher, Ärzte, Medizinalbeamte.* Mit 6 Figuren und 18 Tabellen im Text. Stuttgart 1904, Verlag von Ferdinand Enke. Preis 8 M.

Koch, Prof. Dr., Ludwig. *Die mikroskopische Analyse der Drogenpulver.* Ein Atlas f. Apotheker, Drogisten und Studierende der Pharmazie. Dritter Band: Die Kräuter, Blätter und Blüten. Leipzig 1904, Verlag von Gebr. Bornträger.

König, Prof. Dr., J. *Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel.* Vierte verbesserte Auflage. Unter Mitarbeit von Dr. A. Bömer bearbeitet. Band II. Berlin, Verlag von Julius Springer. Preis 82 M.

v. Korányi, A. *Grundlagen der Kryoskopie in ihrer klinischen Anwendung.* Berlin 1904, Verlag von Leonhard Simion Nf. Preis 1 M.

Kühling, Prof. Dr., O. *Lehrbuch der Maßanalyse* zum Gebrauch im Unterrichts-Laboratorium und zum Selbststudium. II. Auflage. Stuttgart, Verlag von Ferd. Enke.

Kühn, Apotheker. I. *Repetitorium der Chemie.* II. *Kurzes und praktisches Lehrbuch der Physik.* III. *Botanik und Pharmakognosie*, zwei Teile. Finstingen, Selbstverlag des Verfassers. Preis 9 M.

Kwjatkowsky, N. A. *Anleitung zur Verarbeitung der Naphta und ihrer Produkte.* Autorisierte und erweiterte deutsche Ausgabe von M. A. Rakusin. Berlin 1904, Verlag von Julius Springer. Preis 4 M.

Lassar-Cohn, Prof. Dr. *Allgemeine Gesichtspunkte für organisch-chemisches Arbeiten.* Hamburg 1904, Verlag von Leop. Voss. Preis 2 M.

Leach, Albert E. *Food inspection and Analysis.* New-York 1904, John Wiley & Sons. London, Chapman & Hall, Limited. Preis geb. 7,5 sh.

v. Lippmann, Prof. Dr., Edm. O. *Die Chemie der Zuckerarten.* Dritte völlig umgearbeitete Auflage der vom Vereine für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches mit dem ersten Preise gekrönten Schrift: *Die Zuckerarten und ihre Derivate.* In zwei Halbbänden. Braunschweig 1904, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn. Preis 80 M.

Luhmann, Dr. E. *Die Fabrikation der flüssigen Kohlensäure.* Berlin 1904, Verlag von Max Brandt & Cie. Preis 8 M.

Lunge, Prof. Dr., Georg. *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden.* Mit Benutzung der früheren von Dr. Friedr. Böckmann bearbeiteten Auflagen unter Mitwirkung zahlreicher, hervorragender Spezialisten herausgegeben. Fünfte, vollständig umgearbeitete Auflage. Band II. Berlin 1904, Verlag von Julius Springer. Preis 16 M.

Lunge, Prof. Dr., G. *Technisch-chemische Analyse.* Mit 16 Abbildungen. Göschens Verlag in Leipzig. Preis 80 Pf.

Martindale, W. H., und Westcott, W. W. *The Extra-Pharmacopoeia*. 11. Auflage. London 1904, Verlag von H. K. Lewis. Preis 9,80 M.

Mauricio, Dr., A. *Getreide, Mehl und Brot*. Ihre botanischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften, hygienisches Verhalten, sowie ihre Beurteilung und Prüfung. Berlin 1903, Verlag von Paul Parey. Preis geb. 10 M.

Meyer, Rich. *Jahrbuch der Chemie*. XIII. Jahrgang 1903. Braunschweig, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn. 1904.

Mex, Prof. Dr., Karl. *Mikroskopische Untersuchungen*, vorgezeichnet vom Deutschen Arzneibuch. Leitfaden für das mikroskopisch-pharmakognostische Praktikum an Hochschulen und für den Selbstunterricht. Berlin, Verlag von Julius Springer. Preis 5 M.

Mitlacher, Dr., Wilh. *Toxikologisch und forensisch wichtige Pflanzen und vegetabilische Drogen*. Mit besonderer Berücksichtigung ihrer mikroskopischen Verhältnisse. Berlin und Wien, Verlag von Urban & Schwarzenberg. Preis 6 M.

Möller, Prof. Dr., J., und Thoms, Prof. Dr., H. *Realencyklopädie der gesamten Pharmacie*. Berlin, Verlag von Urban & Schwarzenberg. Bd. 3. Preis 18 Mk.

Moissan, Henri. *Einteilung der Elemente*. Autorisierte deutsche Ausgabe von Dr. Th. Zettel. Berlin W. 57, 1904. Verlag von M. Krayn. Preis 2 M.

Mulliken, Samuel Parsons. *A Method for the identification of pure organic compounds by a systematic analytical procedure based on physical properties and chemical reactions*. Vol. I. Containing classified descriptions of about 2300 of the more important compounds of carbon with hydrogen and with hydrogen and oxygen. New-York, John Wiley & Sons. London, Chapman & Hall, Lim. 1904. Preis geb. 21 M.

Oefels, Baron Dr. *Statistische Vergleichstabellen zur praktischen Koprologie bei fieberlosen Patienten*. Für Mediziner und Nahrungsmittelchemiker. Jena 1904, Verlag von Gustav Fischer. Preis 4 M.

Österreichische Jahreshefte für Pharmazie und verwandte Wissenszweige. Gesammelte Abhandlungen und Vorträge aus der »Zeitschrift des Allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereins«. Herausgegeben vom Direktorium des Allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereins. IV. Heft. Jahrgang 1903. Wien 1903, Selbstverlag des Allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereins.

Olep, Dr., Heinrich. *Die deutsche Stoffsstoffgesetzgebung, namentlich das Stoffsstoffgesetz vom 7. Juli 1902*. Tübingen, H. Laupp'sche Buchhandlung. 1904. Preis 2 Mk.

Ostwald, Prof., W. *Die Schule der Chemie*. Erste Einführung in die Chemie für jedermann. Zweiter Teil: *Die Chemie der wichtigsten Elemente und Verbindungen*. Mit 32 in den Text eingedruckten Abbildungen. Braunschweig 1904, Friedrich Vieweg & Sohn.

Ostwald, Wilh. *Grundlinien der anorganischen Chemie*. Zweite, vermehrte Auflage. Leipzig 1904, Verlag von Wilh. Engelmann. Preis 16 M.

Perrot, Prof., M. Emile. *Travaux du laboratoire de matière médicale de l'école supérieure de Pharmacie de Paris*. I. Année. Année scolaire 1902—1903. Maison d'éditions A. Joanin et Cie. Paris 1904.

Peters, San.-Rat Dr. *Die neuesten Arzneimittel und ihre Dosierung*. 4. Auflage. Leipzig und Wien 1904, Verlag von Franz Deuticke. Preis 7 M.

Pfeiffer, Reg.- u. Geh. Med.-Rat Dr., A. *Jahresbericht über die Fortschritte und Leistungen auf dem Gebiete der Hygiene*. 20. Jahrgang: Bericht über das Jahr 1902. Braunschweig 1904, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn. Supplement zur Deutschen Vierteljahresschrift für öffentliche Gesundheitspflege.

Prescher, Dr., Joh., und Rabs, Viktor. *Hilfsbuch für das Apotheken-Laboratorium*. Würzburg 1904, A. Stubers Verlag. Preis 3,80 M.

Rabow, Prof. Dr., S., Wilczek, Prof. Dr., E., und Reiss, Dr. R. A. *Die officinellen Drogen und ihre Präparate*. Ein Führer für Studierende,

Ärzte, Apotheker und Drogisten. Straßburg 1908, Verlag von Ludolf Beust. Preis 10 M.

Remsen, Prof. Dr., Ira. *Einleitung in das Studium der Chemis.* Deutsche Ausgabe, bearbeitet von Prof. Dr. Karl Seubert. III. Auflage. Tübingen 1904, Verlag von H. Laupp. Preis 6 M.

Riedels Berichte; Riedels Monitor. Berlin 1904.

Röhm, Dr., Otto. *Maßanalyse.* Leipzig, G. J. Göschenscher Verlag. Preis 80 Pf.

Röhm, Prof. Dr., F. *Anleitung zum chemischen Arbeiten für Mediziner.* 2. Auflage. Berlin 1904, Verlag von S. Karger. Preis 4 M.

Rosen, Prof. Dr., F. *Anatomische Wandtafeln der vegetabilischen Nahrungs- und Genußmittel.* Breslau 1904, J. U. Kerns Verlag (Max Müller). 6. Lieferung. Tafel XXVI—XXX und Text Bogen 12—15.

Rosenthaler, Dr., L. *Grundzüge der chemischen Pflanzenuntersuchung.* Berlin 1904, Verlag von Julius Springer.

Rudolf, George. *Das periodische System, seine Geschichte und Bedeutung für die chemische Systematik.* Deutsche Ausgabe, die Übersetzung unter Mitwirkung von Dr. Hans Riesenfeld. Mit 11 Figuren im Text. Hamburg und Leipzig 1904, Verlag von Leopold Voss. Preis 10 M.

Schelenz, Hermann. *Geschichte der Pharmacie.* Berlin 1904, Verlag von Julius Springer.

Schmidt, Dr., Julius. *Die Alkaloidchemie in den Jahren 1900—1904.* Stuttgart 1904, Verlag von Ferd. Enke. Preis 5 M.

Schreib, Direktor, H. *Die Fabrikation der Soda nach dem Ammoniakverfahren.* Berlin 1904, Verlag von Julius Springer. Preis 9 M.

Schule der Pharmacie. III. Teil: *Physik.* Bearbeitet von Dr. K. F. Jordan. IV. Teil: *Botanik.* Bearbeitet von Prof. Dr. E. Gilg. V. Teil: *Warenkunde.* Bearbeitet von Prof. Dr. H. Thoms und Prof. Dr. E. Gilg. Dritte, stark vermehrte und verbesserte Auflage. Berlin 1904, Verlag von Julius Springer.

Schweizerisches Lebensmittelbuch. Erster Abschnitt: *Die alkoholischen Getränke: Wein, Bier, Spirituosen und als Anhang Essig.* Zweite Auflage. Bern 1904, Verlag von Neukomm & Zimmermann. Preis 2,50 Fr.

Smith, Prof. Dr., Alexander. *Praktische Übungen zur Einführung in die Chemie.* Ins Deutsche übertragen von Prof. Dr. F. Haber und Dr. M. Stoecker. Karlsruhe 1904, Verlag von G. Braun. Preis 3,60 M.

Stange, Dr., Albert. *Das Zeitalter der Chemie in Wort und Bild.* Leipzig, Verlag von Paul Schimmelwitz. Lfg. 2 u. 8. Preis à 1,50 M.

Stoll, Dr., Hans. *Alkohol und Kaffee in ihrer Wirkung auf Herzleiden und nervöse Störungen.* Karlsruher bei Berlin o. J. (1904). Verlag von Hans Friedrich.

Strauss, Dr., Eduard. *Studien über die Albuminotde mit besonderer Berücksichtigung des Spongins und der Keratine.* Heidelberg 1904, Karl Winters Verlag. Preis 3,20 M.

Strauss, Prof. Dr., H. *Bedeutung der Kryoskopie für die Diagnose und Therapie von Nierenkrankungen.* Berlin 1904, Verlag von Leonhard Simion Nf. Preis 2 M.

v. Tappeiner, Prof. Dr., H. *Lehrbuch der Arzneimittellehre und Arzneiverordnungslehre,* unter besonderer Berücksichtigung der deutschen und österreichischen Pharmakopöe. Fünfte Auflage. Leipzig 1904, Verlag von F. C. W. Vogel. Preis 7 M.

Teichert, Kurt. *Bakteriologisch-chemische Studien über die Butter in der Provinz Posen mit besonderer Berücksichtigung der Tuberkelbazillen.* Jena 1904, Verlag von Gustav Fischer.

Thoms, Prof. Dr., H. *Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.* Band 1. Verlag von Julius Springer in Berlin. Preis 4 M.

Traube, Prof. Dr., J. *Grundriß der physikalischen Chemie.* Stuttgart 1904, Verlag von Ferdinand Enke. Preis 9 M.

Treadwell, Prof. Dr. *Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie.*

I. Band. Qualitative Analyse. Dritte, vermehrte und verbesserte Auflage. Wien und Leipzig 1904, Verlag von Franz Deuticke. Preis 8 M.

Treadwell, Prof. Dr. *Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie.*

II. Band. Quantitative Analyse. Dritte, vermehrte und verbesserte Auflage. Wien und Leipzig 1904, Verlag von Franz Deuticke. Preis 11 M.

Urban, E. *Die gesetzlichen Bestimmungen über die Ankündigung von Geheimmitteln, Arzneimitteln und Heilmethoden im Deutschen Reich* einschließlich der Vorschriften über den Verkehr mit Geheimmitteln. Zum Gebrauche für Behörden, Apotheker, Fabrikanten und die Presse. Berlin 1904, Verlag von Julius Springer. Preis kart. 2,60 M.

Utz, Korpostabesapotheker, F. *Das Refraktometer und seine Verwendung bei der Untersuchung von Fetten, Ölen, Wachs und Glycerin.* Sonderabdruck aus Seifensieder-Ztg. in Augsburg. Preis 60 Pf.

Vandeveld, Dr., A. J. J. *Répertoire des Travaux publiés sur la composition, l'analyse et les falsifications des denrées alimentaires pendant l'année 1902.* De Nederlandsche Boekhandel, Posthoornstraat 16, Gent 1903. Preis 1,75 Fr.

Vandeveld, Dr., A. J. J., und Heuseval, Dr., M. *Répertoires des travaux publiés sur la composition, l'analyse et les falsifications des denrées alimentaires pendant l'année 1903.* Brüssel 1904, Verlag von A. Lesinge.

Vorschriften über den Verkehr mit Geheimmitteln und ähnlichen Arzneimitteln nebst Angaben über die Zusammensetzung der in den Anlagen A und B der Verordnung verzeichneten Mittel. Berlin 1904, Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

Vortmann, Prof. Dr., G. *Übungsbeispiele aus der quantitativen chemischen Analyse* durch Gewichtsanalyse einschließlich der Elektroanalyse. 2. Auflage. Leipzig und Wien 1904, Verlag von Franz Deuticke. Preis 1,25 M.

Walker, Dr., J. *Einführung in die physikalische Chemie.* Nach der zweiten Auflage des Originals unter Mitwirkung des Verfassers übersetzt und herausgegeben von H. v. Steinwehr. Mit 48 in den Text eingedruckten Abbildungen. Braunschweig 1904, Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. Preis geb. 7 M.

Wedekind, Prof. Dr., E. *Stereochemie.* Mit 34 Figuren im Text. Leipzig 1904, G. J. Göschen'sche Verlagsbuchhandlung. Preis 80 Pf.

Wehmer, Reg.- u. Geh. Med.-Rat Dr., R. *Medicinal-Kalender für das Jahr 1905.* 2 Teile. Berlin 1904, Verlag von Julius Springer.

Autoren - Register.

A.

Abderhalden, E. 807. 424.
426. 444. 446. 480
Ackermann, 525. 527
Adler, O. 488. 497
— R. 498. 497
— & Kley 600
Adlung, A. 861
Adrian 428. 454
Agerth 588
Ahrens, C. 27
— F. B. 827
Aktion-Gesellschaft für
Anilinfabrikation 177.
806. 809. 884. 684
— — — chemische In-
dustrie in Wien 426.
598
Alber, E. 166
Alcock, H. 252
Alexander, P. 20. 22
Alexandrow, A. 659
Alpers 851
Altan, A. 92
Alten, A. H. 596
Altmann, P. 171. 184. 270
Altschüler, E. 588
Amberger, C. 269
Ambühl 170. 185
Amenomiga, F. 896
Ammann, L. 558
Ammelburg, A. 842
Anarin 464
Andés, E. 83
Andrews, L. W. 204. 685
Angelucci 166
Angenot, H. 688
Ansay, V. 288
Anselmier 112
Anselmino, O. 148
Anton, A. 69
Antony 209
Aparin, J. 570

Apolant 261
Archetti, A. 594. 694
Archibald, E. H. 272
Arnold 517. 588
— C. 271. 466
— M. 475
— R. B. 511
Arzberger, H. 163
Aschan, O. 188
Aschoff, K. 643
Aslanaglou, P. 98
Astolfoni, G. 116
Astruc 808. 449
van Aubel, E. 275
Auerbach, Fr. 666
Aufrecht 306. 590
Aufsberg, K. 612
Auger 217. 275
Ausin, J. 475
Autenrieth, W. 849

B.

Babel, A. 409
Babes 588
Bach, A. 482
Backhaus 541
Bacoveaco 190
Baier 503. 608
Bailey, E. M. 681
Bailhache 118
Baker 865
— J. L. 696. 697
Balbiano 357
Baldoni 80
Balla, Fr. 228
Balland 602. 604. 626
Balló, M. 527
Balthazard, B. 840
Bamber, Kellway 886
Bamberger, H. 290
— M. 594
Bandeckow, Gebrd. 176
Barbieri, G. 472
Barboni, J. 647

Bardach, B. 483
Bardet 176. 348
Barelt, K. 507
Barger 471
— G. 189. 415
Barjansky, J. 848
Barker, L. F. 480
— P. 666
Barlow, W. E. 506
Barral, Et. 349. 406. 500
Barthel, Chr. 516
— G. 160. 161
Base 468
Bastocky, O. 608
Battandier, J. B. 889
Baubigny 200
Bauer, H. 466
— & Co. 425
Baum, E. 170
Baumert, G. 668
Baumann, E. 526
— F. 589
— K. 504
Baxter, G. P. 252
Beau, M. 580
Bech, H. 402
Becker 504. 584
— F. 176
Bedall, C. 467
Beger, C. 519
Behrend, P. 604
Behrendt 104
Behrens, F. 648
— H. 850. 888
— J. 503
v. Behring 584
Beille, L. 145
Bein 653
Bell, E. 112
Bellocq, H. 484
Benedict, S. 202. 811
Bennet 150. 375
Bennett, C. T. 881. 886
Benz, G. 510

- Bérenger, G. M. 354
 Berg, R. 679
 Bergdolt, A. 238
 Bergell 425
 — P. 84. 899. 444
 Berger, E. 255
 — H. W. 268
 Bergh, G. F. 408
 Bergtheil, C. 104
 Beringer, M. 456. 457
 Bernegau, L. 542
 Bernheim, R. 849
 Berté, E. 368
 Bertrand, G. 433. 448
 Best, C. L. 700
 Bethäuser, Ferd. 180
 Beulaygue 490. 508
 — L. 63
 — M. L. 267
 Beumer 702
 Beutin, A. 378
 Beuttner 114. 115. 140.
 390. 452
 Beysen 286. 464. 465
 Beythin, A. 504. 590. 592.
 600. 613. 616. 620. 668
 Bial 420
 Bickel, A. 501
 Bigelow, W. D. 582
 Billon 885
 Biltz 107
 — A. 359
 — W. 253
 Binder 590
 Binz, C. 411
 Bird, R. M. 546
 Bischoff 691
 v. Bitto, B. 627
 Blaise 287
 Blanck, F. 167
 Blank 263
 Blarez, Ch. 648. 650
 Blasdale 69
 Blattmann & Co. 346
 Bode, G. 635. 639
 — K. 390
 Bodeng 158
 Bodländer, G. 676
 Boegh, V. 580
 Boehm, R. 69. 412. 612
 Boehringer, C. F. & Söhne
 814. 815. 457
 Boekhut, F. W. J. 560
 Bömer, A. 663
 Bohrisch, P. 504. 571.
 590. 600. 620. 632. 638
 Bokorny, Th. 424. 521.
 659
 Boldt, E. F. 149
 Bondi 481
 Bonjeau, E. 670
 Bonnema, A. A. 533
 Boorsma, W. G. 40. 42.
 56. 61. 65. 93. 118.
 131. 145
 Bordet 496
 Boschi 164
 Bouma, J. 486
 Bourquelot G. 336. 410.
 448. 461
 Brachin, A. 434
 Brahm, C. 601
 — K. 605
 Braithwaite 59
 Brand, J. 684. 686
 Brandel, J. W. 359. 376
 Brandt, W. 84. 128
 Brasseur, J. 220
 Braun, R. 637
 Brauns, D. H. 53. 108.
 413. 414
 Braunstein, A. 260
 Brazil, V. 440
 Bredt, O. & Co., 322
 v. Bremer & Co. 169
 Breslauer 591
 Bresler, H. W. 55. 302
 Breßlau, E. 543
 Bretet 498
 Brieger, L. 32. 40. 427. 442
 Broeksmid 299. 530
 Brown, H. T. 506. 639
 Bruck, K. 441
 Brückner & Co. 164. 167
 Bruhns, G. 672
 Brunner, G. 221
 — H. 378
 Bruns, W. 169
 Bryant, A. P. 509
 — V. S. 233
 Buchner, E. 484. 492
 Buchwald, J. 601. 606
 Budde, C. 588. 597
 Büeler de Florin, H. 665
 Bühner, C. 447
 Bürger, J. 453
 Bugarszky, St. 280
 Buisson 622
 Bujard, A. 185. 504. 597.
 630
 Buller 692
 Burgeß, H. E. 167. 367
 Burnazzi, Tito 646
 Busch, M. 322
 Busse, W. 16. 629
 Buttenberg, P. 540. 541.
 595
 Byla, P. 447
 C.
 Caesar & Loretz 27. 41.
 73. 76. 77. 99. 107. 121.
 185. 186. 471
 Calvo, A. 488
 Camus, G. 17
 Canzoneri, F. 137
 Carapelle, E. 423
 Carcano, L. 252
 Carrette, H. 393
 Carey 240
 Carles, P. 146. 648. 650
 Carlson, C. E. 398
 Carré, P. 284
 Caspari, C. E. 102
 Castellini 391. 648
 Catford 220
 Cazeneuve 248
 Cellier 525
 Cerevitinow, Th. 655
 Ceruti, J. 209
 Cesaris, P. 396
 Chablay, E. 368
 Chace, E. Mackay 586.
 650
 Chajes, B. 501
 Chamberlain, J. S. 605
 Chappel, J. 118
 Charabot, E. 368
 Chavanne 200
 Chemische Fabrik Hansa
 294. 473
 — — von Heyden Nachf.
 247. 330. 359. 591
 — — Ladenburg 328. 330
 — — vorm. E. Schering
 328. 331. 338. 339. 352.
 356. 358. 371
 Chlopin, G. W. 696
 Chodat, R. 492
 Choreski, O. 340. 448. 457
 Christ, G. & Co. 180
 Christensen, A. 394
 Christofolletti 30
 Citron, H. 490
 Classen, A. 279
 Clauditz, H. 669
 Clausmann, P. 697
 Claussen, H. 637
 Clayton, E. G. 628
 le Clerk, J. A. 506
 Cloetta, M. 411
 Cloez, Ch. 240. 241
 Clouth, Fr. 24
 Clowes, G. H. A. 191
 Coehn, A. 238
 Cohn, R. 679
 Coignet 339

- Collin, E. 126. 130. 681
 Collins 75
 — S. H. 519
 Comanducci, E. 284
 Condelli, S. 297
 Conradi, R. 399
 Copalle, A. 169
 Copetti, V. 645
 Cornall, F. 412
 Corradi, Remo 248
 Cotta 248
 Coudon, H. 551
 Coulin, P. 386
 Couraud, R. 487
 Courtial 308
 Cousin 622
 Cowley 220
 Coy, Mc. 168
 Crawford, G. 511
 Crédé 591
 Crespolani, E. 692
 Cress, L. H. 333
 Cressler 466
 Crispo, D. 415
 Crouzel 266. 454. 644
 Cruse, E. 462
 Curie, M. 260
 — P. 260. 674
 — S. 260
 Cyanid-Gesellschaft 311
 v. Czadek, O. 590
 Czapek 9
 Czerny, F. 432

 D.
 Daech 631
 Daels, F. V. 462
 Dafert, F. W. 505
 Dakin 419
 — H. D. 438
 Dambergis 382
 Dammer, U. 112
 Daniel, K. 207. 227
 Dannenberg, K. 611
 David, Joh. 322
 Davidson, E. 236
 Davies, H. E. 589
 — S. H. 625
 Davis, F. 81
 Deák, S. 691
 Dean, L. A. 323
 Debono, H. 224
 Débourdeaux, L. 507
 Delacroix 75
 Delahaye, L. A. G. 681
 Delbrück, M. 503
 Delezenne, C. 436
 Demarcay 260
 Démichel, A. 526
 Denigès 843. 392
 Denniston, R. H. 96
 Derlin, L. 306. 496
 Descudé, M. 292
 Desmoulière 6
 Detre, L. 248
 Deutsche Diamant-Ge-
 sellschaft 641
 Deutsche Gold- u. Silber-
 scheide-Anstalt vorm.
 Rössler 310
 Deutsche Patent-Industrie
 173
 Deutsche Thermophor-
 Aktien-Gesellschaft 162
 Devarda, A. 644
 Dick, W. D. 697
 Diefenbach, A. 590
 Diels, O. 307
 Dieterich, K. 21. 25. 27.
 271. 592
 Diendonné 700
 Dilthey, A. 317
 Dinklage, K. 636
 Disdier 435
 Dittmar & Vierth 169.
 173
 Dittrich, M. 186
 Ditz, H. 200
 Divai 661
 Dobbie 405
 Dobbin, L. 256. 412
 Dömens 634
 Dörpinghaus 425
 Dohme 50. 416
 — A. R. L. 453
 Dokkum, Lolke 554
 Dokutschajew, A. F. 665
 Dombrowsky 519. 608
 Domergue 209
 de Dominicci, A. 695
 Donau, J. 253. 267
 Dotschewsky, J. J. 262
 Dott, D. B. 245
 Dowall, J. M. 311
 Doward, E. 62. 118. 167.
 284. 470
 Dreaper, P. 345
 Dreser, H. 478
 Dubois, W. L. 506
 Dubosc, A. 608
 Ducháček, F. 626
 Duclaux, E. 537
 Dürkop, E. 18
 Dufau, E. 482
 Dufour 6. 233. 397
 Dugast, J. 576
 Dumansky, A. J. 253
 Dumolard 204
 Dunbar 515
 Duncan, W. 221
 Dunstan, R. 218
 Duschetschkin 324
 Duyk 189. 505
 Dymond, T. S. 59

 E.
 Eberhard, O. 642
 — vorm. R. Nippe 171
 Effront, J. 665
 Ehrlich 481
 — F. 302
 Ehrnrooth 708
 Eichelbaum, G. 543
 Eichmann 241
 Eigelberger 284
 Eijken, P. A. A. F. 110
 Eijkman, C. 663
 Einecke, Alb. 525
 Einhorn, A. 335
 — M. 494
 Elberfelder Farbenwerke
 vorm. Fr. Bayer & Co.
 282. 301. 334. 340. 348.
 366. 386
 Ellrodt, G. 292
 Emmerich, R. 663
 Emmerling, O. 282
 Endre, Deér 421
 Enell, H. 229. 337
 Engelhardt 50
 Engler, C. 469
 Enkelshot, H. 460
 Enoch, C. 547
 Epstein 344. 351
 Erdmann, E. 180
 Ertel, Fr. 523
 Esch, W. 223
 Eschbaum, Fr. 281. 447.
 494
 Eschmann, F. A. 185
 Eury 536
 Evans, T. 246
 Evers, F. 458
 — Gebr. 107
 Ewen, M. F. 325
 Ewert, E. 514

 F.
 Fabriques de Produits de
 Chimie organique de
 Laire 888
 Fackenheim 402
 Fahrion, W. 84
 Fairlie, Andrew M. 265
 Falk, A. 144
 — M. J. 212. 507
 Falke, F. 330

- Faller, K. 178
 Fanto 284. 567
 Farbwerke vorm. Meister,
 Lucius & Brüning 381.
 382. 386. 480. 442
 Farnsteiner, K. 506. 563.
 567. 614
 Farr 59. 147
 — E. H. 452
 Farrington, E. H. 539.
 546
 Farup, P. 68
 Fascetti 554. 560
 Faust, E. S. 304
 Fayolle 624
 Feder, E. 388
 Fedtschenko, N. P. 347
 v. Feilitzsch 667
 Feld, W. 210. 310
 Fendler, G. 20. 59. 67.
 87. 89. 556. 558. 578.
 577. 592
 Ferié 567
 Fernau, A. 168
 Fernbach, A. 141. 322
 Ferrai, C. 703
 Feustel, Fr. Nachf. 591
 Fibrin, S. P. 73
 Figari, F. 442
 Fingerling, G. 519
 Finnemore 272
 — H. 68
 Firbas, R. 313. 460
 Fischer, E. 316. 317. 424
 — K. 555. 558
 — O. 174
 — & Röwer 164
 Fissier, H. 520
 Fitz, J. H. 158
 Flaecher 404
 Flemming, H. 326
 — W. 175
 Fleurent, E. 601. 602. 605
 Flory, E. L. 511
 Focke 699
 — C. 41. 185. 186. 470.
 471
 Fogelberg, J. 621
 Fokin, S. R. 482
 Folin, O. 487
 Forbes, Fr. B. 664
 Ford, J. S. 510
 Fournau, E. 338
 Frank, Fr. 24
 Frankforter 38
 Franz, Fr. 599
 Frenkel, M. 197
 Frerichs, G. 667
 — H. 316
 Fresenius, C. 568
 Freund, M. 401. 402. 404.
 445
 Freundler, P. 360
 Fricke, E. 662
 Frieboes, W. 412
 Friedmann, E. 444
 Friedrich, L. 228
 Frieser, J. W. 345
 Friswell, J. 164
 Fritz, G. & R. 382
 Fritzsche, M. 600
 Fritzsche, Fr. & Co. 336.
 387
 Froidevaux, J. 585
 Fromme 135. 139. 140
 — J. 625
 — G. 78. 91. 99. 115.
 124. 180
 Fuchs, G. 301
 — H. 475
 Fürth 442
 Fulmer 348
 — E. 578
 Funaro, B. 647
 Funke 524
 G.
 Gabrilowitsch, O. 654
 Gabutti, E. 295. 652
 Gadamer, J. 398. 404
 Gadd, H. W. 82
 — S. C. 82
 Gärtner, S. 295
 Ganassini, D. 201. 691
 Gane, E. H. 154
 Gans, L. W. 590
 Gardiewski 71
 Gardner 257
 Garin 469
 Garrigou, F. 674
 Garred, W. 397
 Gasching, P. 520
 Gatin-Grusiewska 322. 323
 Gautier, A. 697
 Gawalowski 157. 168. 467.
 579. 667
 Gehe & Co. 27. 107. 128.
 264
 Geisel 242
 Geisow, H. 291
 Gentsch, C. 329
 Genvresse, P. 363
 Gerber, N. 185. 524
 Gerhardt, C. 185
 Gerrard, A. W. 450
 Giacosa, P. 701
 Gibello 298
 Giemsa, G. 170
 Giese, G. 155. 459. 482
 Giesel, F. 262
 Giesler, H. 466
 Gigli, T. 625
 Gilg, E. 39
 Gill, A. 664. 681
 Gilson, G. 557
 Giusti 687
 Gladhill, J. W. 630
 Glaessner, K. 435
 Glaser, F. 187
 Glasmann, B. 258
 Glatzel, C. 171
 Glawe 402
 Gley 429
 Gloes 294
 Glücksmann, C. 344
 Gnehm, R. 290
 Godinho, V. 440
 Göckel, D. 174
 — H. 174. 175
 Göller, Fr. 94. 110. 121
 Goetze 163
 Gogitidse, S. 518
 Goldberg, A. 672
 Goldschmidt, K. 410
 — Fr. 678
 Golubeff 360
 Golwer, J. 181
 Gonnermann, M. 431
 Goppelsröder 478
 Gordan, P. 538
 Gordin 417
 Goris, A. 57. 119
 Gornall 95
 Goske, A. 174
 Gräfenberg, L. 197
 Graetz, L. 199
 Graf, G. 635
 — L. 627. 629
 — V. 9
 Graff, J. 590
 Graham, W. 580
 Gram 48
 Gray 198
 Green 347. 438
 Greenish, H. G. 66. 186.
 459
 Gregoire 694
 Grein 54. 223
 Greiner, K. 375
 Greshoff, M. 93
 Griffiths, A. B. 75
 Griggi, G. 265. 370
 Grigorjew, A. W. 690
 Grigoriew, O. 435
 Grimal, E. 362
 Grimaldi, S. 612
 Grimbert, L. 489

- Grindley, H. S. 582
 Gromow, F. 485
 Gronover, A. 508
 Groschuff, E. 286
 Groß 205
 Grossmann 554
 Grünert, O. 558
 Grünhut 679
 Grzybowski 621
 Gudemann, Edw. 591
 Guenot 101
 Günzel, O. 880
 Guglielmotti, G. 645
 Guiges, P. 458
 Guindal 889
 Guldensteden - Egeling 462. 668
 Gulinow 29
 Gutbier 221. 268
 Guttman, O. 222
 Guye, Ph. A. 228

H.
 Haak 169
 — A. 563
 Haarmann & Reimer 887
 Haas, B. 619. 653
 de Haas, W. R. Tr. 188
 Hackford, J. E. 698
 Haefelin, H. 451
 Haensel, H. 868. 864. 876. 877. 378. 380. 385
 Hafner 168
 — A. 568
 Hagemann, O. 53
 Hager, M. 460
 Hahn, M. 642
 Hall, C. 589
 Hallberg 450
 Hamel, M. 285
 Hammer, J. W. 63
 Hanausek 50
 Hannay, J. B. 804
 Hanow, H. 637. 655
 Hansen, Chr. 78
 Hanus 78. 384. 638
 Harden 660
 Hardy, W. B. 274
 Harlay 614
 Harpf, A. 209
 Harries 19. 21. 22
 — C. 25. 198
 Harrington, Ch. 597. 599
 Harris, J. F. 420
 Harrison, J. Br. P. 541
 Hart, E. B. 521. 560
 Hartwich 66. 126
 — C. 42
 Harvey, F. 448

 Hasenbänmer, J. 284
 Hatmaker, J. R. 541
 Haupt 603
 — H. 629. 689
 Hausen, H. 469
 Hausmann, M. 420
 — W. 698
 Hawk 533
 Heber, E. 271
 Hecht 445
 Heckel, E. 104. 105
 Heckmann, J. 504. 600
 Heermann, P. 677. 678
 Heffter, A. 805. 420. 478
 Hegemann & Co. 454
 Hegland, J. M. A. 491
 Heidenheim 417
 Heidrich, Th. u. C. 600
 Heim, F. 23
 Heimann, B. 528
 Heinisch, W. 70
 Heinke, Rud. 99
 Heinzmann, G. 428
 Helch 491
 Helfritz 475
 Hell & Co. 277
 Heller, A. 857
 Hempel, H. 281. 504. 590. 600. 620. 668
 Henderson, H. J. 77
 Hendrik 694
 Hennings, P. 74
 Henriet 676
 Henriques 23
 Henry, W. A. 505. 540
 Hensel 618
 Henz, F. 263
 Herbrechter & Co. 600
 Herissey 410
 Herrmann, Aug. 487
 Herz, W. 223
 Herzberg 180
 — W. 684
 Herzfeld, H. 382. 383
 Herzog, A. 683
 — W. 673
 Hesse, A. 175. 176. 546
 — O. 79. 97. 122
 Hesterman, L. 93
 Hett, P. 27
 Heuseval, M. 516
 Hibbert, H. 302
 Hilger, A. 624
 Hill 235. 252
 — L. A. 674
 Hille, W. 348
 Himstedt, F. 674
 Hinsberg, O. 660
 Hinz, Fr. 243

 Hirsch, C. 500
 Hirschel, W. 174. 680
 Hirschsohn, E. 28. 394
 Hjelte-Clausen, N. 687
 Hockauf 75
 Hoffmann, A. 232
 — E. 31
 — M. 672
 — P. 412
 — R. 600
 — -La Roche & Co. 296. 423
 Hofmann, J. J. 427. 618
 Holde, D. 172
 Holdeffeiass, P. 668
 Holdermann, E. 245. 311
 Holdack 512
 Holm, F. H. 315
 Holmes 278
 — E. M. 65. 89. 92. 113. 129. 131
 Honda, J. 64. 84. 407
 Hooper, D. 35. 65. 81. 131. 680
 — Elsie S. 454
 Hora, E. 221
 Hormuth, L. 160. 161. 168. 165
 Horne, W. D. 620
 Horowitz 343
 Hortvet 622
 Hotter, E. 504. 619
 Howard 248
 — B. F. 246
 Hoyer, E. 481
 Huber, P. 594
 Hudson 408
 — Con 378
 Huebner, R. 494
 Hugershoff, Fr. 161. 165. 178
 Hulett, G. A. 268
 Huncke, H. A. 689
 Hunt, R. 693
 Huon 596
 Hurt, H. 219. 690
 Hušek, B. 320
 Huwart, J. 566
 Huyge, C. 542

I.
 Ignatowski, Alex. 480
 Iliovici 172
 Imbert 204. 525
 Intosh, D. Mc 272
 Ishizaka 108
 Issajew, W. 488
 van Itallie, J. 517. 518
 — L. 51. 80

- J.
 Jackson, J. R. 8
 Jacobsen, J. 174
 Jacoby 74. 153
 Jacques, A. 231
 Jaeger, H. 159
 Jaekle, H. 609
 Jaenecke, E. 480
 Jaenicke 45
 Jaffé 478
 — A. 529
 Janka, L. 503
 Jaquet, A. 456. 542
 Järvinen, K. 217. 289
 Jaubert 229
 Jean, F. 551. 568
 Jeancard, P. 366. 367. 378
 Jelkmann 440
 Jenc, C. 325
 Jenkins, E. H. 504
 Jensen, O. 558
 Jess 587
 Joannisiani, N. E. 655
 Jodlbauer, A. 442
 Johannsen, C. 460
 Johnstone 110
 Jolles, A. 498. 675
 — M. 675
 Jolly 500
 Jones, C. H. 70
 de Jong, A. W. K. 183
 Jordis, E. 186
 Jorissen 244. 297
 José 645
 Jovino, S. 652
 Jowett, H. A. D. 117. 352.
 444
 Juckenack, A. 547. 549.
 601. 610. 614. 616. 619
 Judd, F. 288
 Jürss 462
 Jugé 600
 Jumper, Ch. H. 511
 Juritz, F. 503
 Just, J. A. 542
 Justus, J. 495
- K.
 Kaehler, M. & Martini
 166. 171. 176
 Kämnitz, M. 589
 Kagenaar, D. B. 487
 Kailan, A. 288
 Kaimatsu 117
 Kaiser, F. 352
 Kalle & Co. 423. 425. 440.
 449
 Kallmeyer & Co. 490
- Kaminsky 564
 Kamman 76
 Kassner 320
 — G. 257
 Katz, J. 175. 207. 216.
 627
 Kauffer, F. 290
 Kayser 110
 Kebler, L. F. 152. 680
 Keimazu 362
 Keller, O. 404
 Kennedy, S. R. 321
 Keppler 600
 Kerkhof 253
 Kerp, W. 506
 Kettenbeil, W. 238
 Keyl, H. 177
 Kickton, A. 613. 657
 Kieffer, F. 476
 Kiesskalt, K. 663
 Kießling, R. 141
 Kijanizyn, J. J. 628
 Kilian, Fr. 182
 Kilmer 108
 Kindscher, H. 322
 Kippenberger, C. 288
 Kirchner, R. & Co. 158.
 159. 175. 177. 178. 179
 Kirkham, V. H. 557
 Kirsten, A. 519
 Kita, T. 582. 585
 Kitt, M. 236
 Klaiber, E. 604
 Klaus, J. 542
 Kleber, Cl. 289
 Klein, J. 504
 Kleist, H. 316
 Kley, P. 388
 Klimentko 204
 Klimont, J. 570
 Kljawa, K. 593
 Klobb, T. 58
 Knapp 332. 473
 Knecht, E. 326
 Knoll & Co. 401
 Knorr, L. 398
 Knüttel, D. 554
 Kob, Chr. & Co. 165
 — E. 165
 Kobert 134. 462. 543
 Koch, A. 647
 Kochmann, M. 149. 449
 Koehler 386
 König, J. 159. 531. 601.
 662
 Köpp, A. 473
 — & Co. 285
 Körber 293
 Köster, J. 256
- Kolb, A. 236
 Kolbe, E. 700
 Kollo, K. 474. 482
 Kolls, C. 523
 Komppa, G. 371
 v. Konek 230. 231. 503
 Koning, J. 583
 de Konink, L. L. 205
 Konrad, O. 174
 Korn 640
 Kornauth 505. 590
 Korndörfer, G. 311. 315.
 316
 Korten, P. 179
 Kosicki, St. 177
 Kossel, A. 304. 419. 433
 v. Kostanecki, St. 418
 Kraemer, H. 1. 671
 Kraft, F. 456. 457
 — L. 663
 Kramer 166
 Kraus, A. 544. 555
 Krause, M. 32
 — P. 71
 Kreidl, A. 174. 176. 178
 Kreis, H. 503. 563. 568.
 652. 683
 Kreissel 168
 Kremer 634
 Kremers, Edw. 34. 359
 Krewel & Co. 473
 Kroeker, K. 162
 Kroon, H. M. 517
 Kropf 402
 Krüger, Fr. 435
 Krümmel, H. 570
 Krüb, A. 159
 Kryptol-Gesellschaft 162
 Krzizan, R. 698
 Kühn, A. 158
 — B. L. 613
 Kühne, H. 460
 Kühnemann, G. 669
 Künemann, O. 504
 v. Külenstjerna 148
 Kulisch, P. 504
 Kulka, O. 473
 Kunz-Krause 79. 344. 701
 Kurrachee 113
 Kurtek, A. 438. 439
 Kutscher 157. 169
 Kwilecki, A. 482
 Kyes, E. 156
- L.
 Laborde 260. 674
 Laloue, G. 368
 Lam, A. 504
 Lamb 441

- Lami, Pio 237. 431. 464
 Lampe, V. 418
 Landau, Th. 445
 Landsiedl, A. 167. 594
 Langaard 856
 Lange 227
 Langstein 270. 425
 Lankow, H. 596
 Larin, A. 249
 Laschtschenkow, P. 671
 v. Lászlóffy, A. 641
 Lauffs, A. 504. 600
 Laumonier 447
 Lautenschläger, Gebr. 159
 Laves, E. 808. 562
 Laza 625
 Leach, A. E. 150. 526.
 568. 620. 632. 662
 Lebbin 591
 Leent, H. 565
 Lees, Fr. H. 384
 Lefeldt 193. 337
 Lefèvre, G. 57
 Léger 92. 122. 180. 188
 — E. 82. 84. 890. 391.
 398. 409
 Legler, L. 239. 805. 478.
 666
 Lehmann 275
 — C. 592
 — K. B. 586
 Lehrmann, W. 254
 Lellan, B. G. Mc 625
 Lemaire 316. 844
 — P. 145. 353. 678
 Lemeland, P. 37. 45
 Lemmermann, O. 568
 Lenardson 347
 Lendrich, K. 604
 Lentz, E. A. 613
 Lepère, E. 617
 Lepetit, R. 418
 Lépine 500
 Lerat, R. 386
 Leske, W. 618
 Levene, P. A. 430
 Levi, A. 647. 653
 Levison 693
 Levy, Fr. 84. 608
 — N. 397
 Lewin 131
 — D. 659
 — L. 691
 Lewino, P. 600
 Lewis, Ch. 542. 548
 Lewkowitsch 575
 Ley, H. 298
 Leys, A. 509. 553
 Lichtenfeldt, H. 587
 Liddle, W. 589
 Lidoff, A. 28
 Lidow, A. P. 58
 Liebermann 402
 — L. 431. 496
 Liebreich, O. 472. 598
 Lincoln, A. T. 666
 Lind, A. R. 640
 Linde, O. 77. 112
 Lindet 558
 Lindner, P. 208. 659. 660
 Lingner, K. A. 328
 Linkh, G. 563
 Liotard, E. 333
 Lippert 574
 Lister, W. 183
 Litterscheid 283. 291
 Liverseege, J. F. 155. 580
 Livon 445
 Llayd, J. U. 61
 Lochmann 654
 — R. 354
 Locquin, R. 283
 Loczka, Jos. 163
 Lodholz, Fr. 604
 Loeb, Fr. 843
 Loeb, R. 273
 Löffler, F. 441
 — G. B. 453
 Loevenhart, A. S. 520
 Löwenstein, E. 536
 Löwy, R. 681
 Lohmann, J. 169
 Lohrisch, H. 512
 Loir 641
 Lomidse 373
 London, S. 262
 Lucas, E. W. 435
 Ludwig, T. 571
 Lübbert, A. 439
 Lüddecke 308
 Lübrig, H. 503. 526. 555.
 562. 609. 611. 617
 Lührs, O. 506
 Lütgenau 185
 Lunge, G. 194
 Lutz 101
 Lyon, W. 339
 Lyons, A. B. 395
 Lythgoe, H. C. 526. 583.
 662
 M.
 Macara, Th. 226
 Madsen, Th. 427
 Mager, R. 181. 182
 Magri 209
 Mai, C. 219. 690. 699
 Majert, W. 355
 Malacarne, M. 572
 v. Maler, E. 341
 Mallet, E. 228
 Mallinckrodt junr., E. 205
 Mallmann, F. 651
 Manseau 354. 398
 Mansfeld, M. 50. 503.
 562. 593. 607. 689
 Mann, H. H. 659
 Mannich, C. 84. 394
 Maquenne 157. 322
 Marcille, R. 577
 Marck, J. 43
 Marcusson, J. 306. 682
 Margosches, B. M. 200
 Maridet 266
 Mark, R. 236
 — W. R. 424
 Markwald, E. 24
 — W. 259
 Marpmann 440. 450. 538
 Marriotte 164
 Marshall, A. 295
 — R. 406
 — W. B. 66
 Martin 38
 Martinet, A. 401
 Martinotti 391
 Marx 691
 — H. 702. 703
 — W. 407
 Mas 383
 Mason, St. N. 681
 Mastbaum, H. 560. 576.
 688
 Mathieu, C. 649
 Matolecy 392. 468
 di Mattei, E. 693
 Matthes, H. 526. 584. 600.
 617
 — P. 208
 Matthieu, L. 649
 Mayer, M. 442
 — P. 302. 420
 — R. 297
 Mecke 569. 578. 579
 v. Mehring, J. 317
 van der Meij de Bie, M.
 J. 494
 Meillère, G. 524
 Meinecke, Th. 231
 Meinertz, J. 230
 Meinhard 554
 Meisenheimer, J. 434
 Meisling, A. 498
 Meißner, C. 24
 Mendel, L. B. 426
 Menier 596
 Mensching, C. 177

- Mensio, C. 647. 658
 Mentzel 517. 588
 — C. 271
 Merck, B. 398
 — E. 198. 408. 416
 Merl, Ph. 389
 Merz, G. 688. 640
 Messacin, C. 402
 Meßdorf 600
 Metelka, Milan 649
 Meunier 302. 561
 Meusser, A. 225
 Meyer, C. 175
 — H. 287. 338
 — J. 298. 704
 Micault, P. 528
 Michel, A. 600
 Micko, K. 588. 589
 Mierisch, O. 642
 Milbauer 212. 356
 Millian 576
 Mindes, J. 474
 Minovici, St. 216
 Minozzi, A. 699
 Miranda, B. 353
 Mitlacher 110. 188
 Mitscherlich, S. 492
 Mittasch, A. 257
 Miyagawa 672
 Model 44
 Moeller, J. 134
 Moerk 322
 Mörner 343
 — K. A. H. 303
 Moesser 241
 Möslinger 643
 Molenda, O. 621
 Molle, B. 316. 359. 373
 Monhaupt, H. 242
 Moody, G. 244
 Moore, G. T. 671
 — Russel W. 62
 Moork, Fr. X. 328
 Moran, J. Th. 44
 Morawitz 154
 Morgen, A. 519
 Morin, E. & Sohn 170
 Morrschöck, F. 579
 Moser, L. 266
 Moulin 248
 Moureu 405
 Mouton, H. 486
 Mraz 584
 Müller 600
 — B. 475
 — E. 273
 — F. 526. 584. 600. 617
 — M. 582
 — P. 359
- Muenke, R. 170. 172
 Mürrle, G. J. 163. 165.
 167
 Mütther, A. 37
 Mullie, G. 516
 Muntz, A. 550
 Murmann 251
 — E. 202
 Murray, C. 483
 Muspratt 240
 Mutterer 115
 Myers 198
 Mylius, F. 225
- N.
- Nagai 108
 Nagel, C. 659
 Nagelvoort, J. B. 558
 Namias, R. 252
 Napp 185
 Nash, L. Middleton 570
 Nasse 189
 Naumann, A. 211
 Naylor, H. 118
 Neisser, A. 247
 — E. 496
 Nelson 454
 Netolitzky, Fr. 407
 Netschajew 547
 Nettel, R. 683
 Neubauer, H. 514
 — O. 269
 Neuberg, C. 307
 Neuhoß, G. 504. 600
 Neumann, A. 230. 318
 — S. 675
 — -Wender 197. 433
 Nicolaier, A. 352
 Nicolaus, E. 179
 Nicolle, C. 537
 Niegemann, C. 573
 Nieuwland, C. H. 51
 Nilsson, S. u. R. 320
 Noeth 257
 Nowakowski, L. 620
 Nowicki, R. 164
 Noyes, W. A. 511
- O.
- Obermaier 531. 670
 Oerum 498
 Oesterle, O. A. 409
 Ofner, R. 349
 Ogini 407
 Ohlmüller 670
 Olig, A. 504. 549. 554.
 577
 Oliviero 489
 Omeis, Th. 505
- Omelianski, W. 324
 Omodei, Zambellie 169
 Onfroy, P. 658
 Oppenheim 499
 Oppler, Therese 515
 Orlow, N. A. 673. 674
 Ortlieb, G. 646
 Osborne, T. B. 496
 — Th. L. 420
 Ossendowsky 77
 Oswald, A. 484. 485
 Otori 157. 486
 Ott 612
 Ottemann, L. 473
 Otto, R. 601
 Ottolenghi, D. 606. 611
 — O. 628
 v. Oven, E. 113
- P.
- Paal, C. 264. 269
 Paessler 439. 686
 Paffrath, Joh. J. 183
 Page, Th. H. 368
 Pagniollo, A. 601. 608
 Palm 74
 Panchaud, A. 25. 67. 82.
 86. 87. 90. 91. 94. 114.
 115. 124. 130. 138. 140.
 152. 374. 384. 565
 Pancoast, G. R. 580
 Paolini 357
 Pape, K. 460
 Parke, Davis & Co. 287
 Parry 375
 — E. J. 381. 386
 Parker, G. 685. 686
 — J. Gordon 429
 Parmentier, E. 528
 Partheil 567
 Passerini, N. 577
 Pasternack, R. 547. 549.
 594. 601. 610. 614. 616
 Pasternak, S. 594
 Patein, G. 350
 Patrick, G. F. 554
 Paul 391
 Pauly, H. 303. 443
 Pavisi, Vittoria 361
 Pawlicki, P. 408
 Pawlowsky, N. J. 435
 Payet, E. 109
 Payne, E. E. Munko 429
 — M. 685
 Peckolt, Th. 10. 84
 Péguirier, G. 351
 Pekár, M. 498
 Pellizza, A. 169
 Peltriset, C. N. 97

- Peratoner 88
 Perciabosco, F. 137
 Péreira, A. C. 560
 Perkin 347. 417
 — A. G. 190
 Perrédès 104
 Perrot 42. 44
 Persidsky 547
 Peter, A. 508
 Peters, F. 404
 — J. 162
 — & Rost 172
 Petersen, Fr. 528
 — J. 227
 Pfeiffer, O. 162
 — & Sohn 178
 Pflüger, E. 585
 Phips 417
 Pickel, G. 198
 van Pienbroek, J. 608
 Pierre 525
 Pinnow, Joh. 211
 Pip, W. 171
 Pitsch, M. 524
 Piutti 690
 Plahl, W. 698
 Planès 199
 Planchon, L. 1
 Plimmer, R. H. A. 311
 Plzák, Fr. 320
 Poisson, E. 24
 Polenske 549. 599. 658
 Politzer 178
 Pollaci, E. 562
 Pollatscheck, P. 556
 Pommeröhne, H. 404
 Pontio 18. 688
 Popp 504. 522. 584. 702
 Popper, R. 581
 Potter, C. E. 352
 Power 43. 95
 — Fr. B. 104. 384. 412
 Poynton, F. J. 581
 Pozzi-Escotts 166. 340
 Prasnitz, C. 439
 Prause, H. 619
 Precht 262
 Prescher 304
 — Joh. 597
 Prettnier, M. 584
 Prianschnikow 9. 302.
 419
 Pringsheim 200
 Prinke 618
 Prior 639
 Probst, P. 477
 Pschorr 390
 — R. 338. 399. 402
 de la Puerta, G. 681
- Purucker, G. 688
 Q.
 Quartaroli 554
 Quérilant, H. 614
 R.
 Rabak 434
 Rabs, V. 469
 Raikow, P. N. 568. 644
 — R. 214
 Rammstert, O. 617
 Ramsay 260
 Ramsden, W. 815
 Raschig, F. 202. 208. 211
 Rauchwerger, D. 307
 Raudone, A. 319
 Ray, P. C. 214
 Raynaud, E. 270
 Reale, G. 270
 Rebenstorff 178
 Reese, J. 150
 Regensburger, K. 639
 Reichard, C. 223. 238.
 353. 397. 408. 638
 Reichel 89
 Reidemeister 351
 Reimers, N. 119
 Reinhardt, H. 346
 Reinig, O. 158
 Reinsch, A. 503. 549. 655
 Reich, R. 283
 Reisert, H. 671
 Reiss, E. 484
 — F. 520. 522. 526. 548
 — R. 465
 Reithoffer, J. N. 544
 Remy, E. 621
 Renard 587
 Rendle, Th. 640
 Requier, P. 416
 Resenscheck 268
 Reutter, L. 45. 46
 Ribant 397
 Richard 340
 Richards 246
 — Th. W. 505
 Richardson 578
 — F. W. 529
 Richaud 429
 — A. 312
 Riche 689
 Richmond, H. D. 519
 Richter, O. 525
 Riddle, R. N. 386
 Ridenour, W. E. 682
 Riebe, W. 451
 Riechen, F. 595
- Riedel, J. D. 110. 231.
 278. 359. 379. 390
 Riegel, M. 581. 583
 Riegler, E. 213. 238. 497
 Rierner 421
 Rietschel & Henneberg
 179
 van Rijn 186. 554
 Rintelen, P. 601
 Ritsema, J. C. 227
 Ritsert, E. 342. 344
 Rivarono, D. 492
 Rivas, D. 536
 Rivière 118
 Robert, J. 449
 Roberto, U. 676
 Robin 644
 — A. 669
 Robinson, H. H. 218
 Röder, Ph. 452
 Röhrig, A. 628
 Römer, P. 439
 Rößler 458. 543
 Rössing, A. 511. 628
 Röttger, Th. 652
 Rössényi, Iv. 560
 Rogers 441
 — L. A. 545
 Rohrbeck, W. J. Nachf.
 165. 167. 174
 Roloff, Max 678
 v. Romburgh 13
 Rona, P. 446
 Ronceray, B. 80
 Roos, E. 660
 Roques 624. 654
 Ros 525
 Rose 248
 — J. St. 694
 Rosengreen, F. 523
 Rosenstiehl 647
 Rosenthal 439. 678
 Rosenthaler, L. 318. 339.
 388
 Rosin 319
 Roß, R. 619
 Rossi, C. 661
 — U. 164
 Rost, E. 599
 Roth 692
 — W. A. 203
 Rothera, C. H. 420
 Rousseau 429
 Roux, E. 608
 Rudakow, Th. 659
 Rudeck 492
 Rudich, S. 609
 Rüttgerswerke, A.-G. 327
 Ruff 242

- Rufus 681
 Rullmann, W. 516. 534
 Runge 262
 — P. 450
 Rupp 248
 — E. 206. 288. 289
 Ruppın 668
 Russell, E. 557
 Rutherford 260

 S.
 Saal 47. 48. 49. 50
 Sabatier, P. 280
 Sabrazés 481
 Sachsse & Co. 154
 Sack, J. 89. 58. 67
 Sackur, O. 268
 Sadtler, S. 360
 Sage, E. 81
 Saint-Sernin 277
 Saito, K. 72
 Salchow, M. 612
 Sallot 176
 Salvadori, R. 263
 San Gabriel Valley Es-
 sential Oil Company 370
 Sand, H. J. S. 698
 Sangon 98
 Sanna, A. 169
 Santi, L. 699
 Sarason, L. 451. 465
 Sarthou, J. 603
 Sartorius 259
 Satie 878
 — C. 366. 367
 Satta 280
 Sauer, Fr. G. 421
 Saul, E. 112
 Scala, A. 560
 Schaak, M. F. 224
 Schaerges, C. 423
 Schaller, E. 215
 Schedel, H. 89
 Schelenz, H. 31. 77
 Scherbatschew, D. 688
 Schereschewsky, A. 245
 Scheuer, O. 164
 Schidrowitz, Ph. 100
 Schiff, J. N. 18
 Schilling, F. 495
 Schimel, H. 181
 Schimmel & Co. 147. 860.
 861. 368. 864. 365. 367.
 870. 872. 878. 874. 876.
 877. 881. 884. 885
 Schindelmeiser, J. 101.
 871. 571
 Schindler 648
 — S. 568

 Schiörmring, H. 73
 Schittenhelm, A. 426
 Schlagdenhauffen, F. 104.
 105
 Schlagintweit 158
 Schlegel, H. 504. 586.
 658. 689
 Schlöter, M. 206
 Schlüter 577
 Schlutius, J. 286
 Schmatolla, O. 466. 677
 Schmid, A. 504. 584
 Schmidt, E. 308. 361.
 369. 404. 418
 — H. 613. 643
 — Ph. 595
 — W. & Co. 176
 von Schmidt, M. 113
 Schmitt, L. 470
 Schmitz-Dumont 633
 Schneider, H. 409
 — Ph. 184
 Schober, J. 181
 Schönwald, H. 507
 Schönfeld 635
 Schönrock, O. 621
 Schoepp 464
 Scholtz 406
 — M. 192. 390. 406
 — W. 261
 Schoofs, F. 678
 Schoorl, N. 298. 494. 603
 Schreiner, O. 358. 666
 Schröder, H. 176
 Schtarbanow, P. 644
 Schuch, J. 645
 Schütze, A. 557
 Schuller, A. 186
 Schulz 702
 — A. 701
 — K. W. 400
 Schulze, E. 81. 105. 308.
 512
 — H. 404
 Schumann, K. 23. 32
 Schwarz, F. 595
 — P. 424
 Schweissinger 477. 490
 Schweitzer, H. 426
 — P. 513
 Sciallero 445
 Scott, A. 297
 Seemann, L. 291. 292
 Segale, M. 697
 Segin, A. 552
 Seifert, R. 330
 — W. 283. 651
 Seiler 258
 — I. 670

 Sell, J. 254
 Sella, J. 248
 Senderens, J. B. 290
 Sendtner, R. 610
 Senff, C. 460
 Senft, E. 5. 108. 137. 627
 Sengewitz, F. 482
 Serger, H. 460
 Serkowski, S. 504
 Seybold, W. 287
 Seyewitz, A. 293
 Seyffert 636
 Shaw 471
 Sheehan, E. J. 370
 Sherman, H. C. 212. 507
 Shibata, K. 432
 Shirasawa, Homi 78
 Sichter, A. 525
 Sieber, N. 432
 Siebert, C. 247
 — G. 269
 — & Kühn 158. 170
 Siedel, Johs. 519
 Siedler, P. 379
 Siegfeld, M. 552. 559
 Siemens & Halske 143
 Siemssen, H. 389
 Siim-Jensen, P. M. 561
 Silberbach, M. 333
 van Sillevoldt 554
 Simmons, W. H. 376.
 377. 378
 Simon, O. 512
 Simonin 56
 Sinding-Larsen, A. 541
 Singer 246
 Sisley, P. 198
 Sjollem, H. 559
 Skrabal, A. 251. 255
 Skraup, Zd. H. 425
 Slaus - Kautschieder, J.
 504. 602
 Slowzow, B. J. 670
 van Slyke, L. L. 521. 560
 Smidt, H. 534
 Smith 365. 681
 — B. H. 537
 — H. G. 113
 — R. 221
 — R. Greig 321
 — U. 149
 — W. 250
 Snell, J. F. 202
 Snowden, R. R. 468
 Snyder, H. 606
 Sobernheim 439
 Sobotka, G. 459
 Société S. Jay et Co. 279
 Soddy, F. 260

- Söldner 71
 Sørensen 195
 Solefsen 488
 Soltzien, P. 106. 248. 558.
 557. 668. 667
 Somló, K. J. 641
 Sonnié, A. 479
 Sonntag, G. 598
 Sorel, A. 607
 Soulard, L. 249
 de la Source, M. 624
 v. Soxhlet 515
 Spaeth, E. 616. 678. 700
 Speiser 87
 Sperling, Fr. 60
 Spiegel, L. 282. 408
 v. Spindler, O. 300
 Spire, A. 25
 Spolverini, L. M. 584
 Sponholz, C. 688
 Stadler, E. 500
 Stanek 856
 Stange, A. 641
 Steensma, F. A. 478
 Stein, Hans 605
 Steinlen 178
 — R. L. 161. 165
 Steinmann, A. 525
 Stenhouse, J. 407
 Stenström, O. 516. 585
 Stephan, A. 380
 — K. 852
 Stephenson, F. T. F. 828
 Stern, A. L. 825
 Sternberg, W. 271
 Stendel 169
 Stevenson 69. 164
 Stieh 428. 675
 Stiepel, C. 162. 178. 676.
 678
 Stock, A. 222
 Stocking, W. A. 538
 Stoklasa 482. 484
 Stolle 298
 Storer 88
 de Stoutz, W. 670
 Strassmann 701
 Strickrodt, A. 259
 Stritar 168. 284
 — M. J. 278. 289
 Ströhlein & Co. 165
 Strohmer, Fr. 508
 Strube, E. 188
 Strutt, R. J. 674
 Struve, H. 808
 Stryzowski, C. 478
 Stryzowski 219. 241
 Studer 84
 Stüber, W. 614
 Stull, W. N. 205
 Sudborough, J. J. 802
 Süß, P. 77
 Sugg, E. 584. 588
 Sundwik, E. 881
 Suter, F. 832
 Sweet, Ch. E. 806
 Swellengrebel 517
 T.
 Takamine 445
 Tallquist 496
 Tambor, J. 418
 Tamburello 88
 Tankard, A. R. 598
 Tanzi 88
 v. Tappeiner, H. 442
 Tardy, E. 868
 Tarugi, N. 285. 280
 Tatlock, R. R. 664
 Taylor, Fr. O. 18
 — R. L. 204
 Tchistovitch 496
 Teeple, J. E. 278
 Témoin 278
 Tenhold 185
 Tetsch, W. C. 246
 Tetzner, F. 540
 Thiel, A. 211
 Thiele, Herm. 236
 — R. 297. 520
 Thiemann, H. 505
 Thimme 291
 Thiry, M. 24
 Thomann, J. 662. 688
 Thoms, H. 38. 89. 96. 97.
 107. 144. 359. 878. 874.
 877. 462. 574
 Thomson, R. T. 664
 Thorpe 278
 — Th. E. 546
 Thorsen, S. 580
 Tiemann 837. 545
 Tietze, O. 184
 Tillmann, J. 549
 Tinkler 405
 Töllner, K. Fr. 87
 Toland, J. 471
 Tollens, B. 87. 39. 58. 67
 Tolmacz, B. 601
 Tolmann 569
 — L. M. 566. 567
 Tomlinson, G. H. 825
 Tortelli, M. 564
 Tourron, R. 648
 Treadwell, F. P. 647
 Trillat 218. 256
 — A. 272. 535. 676
 Tröger, J. 348. 378
 Trotmann, S. R. 697
 True, R. H. 86
 Trunz, A. 528
 Tschirch, A. 18. 19. 27.
 80. 84. 85. 45. 46. 47.
 48. 49. 50. 110. 111
 Tuck, E. 429
 Türk, F. 888
 Tuschnow - Philippof, A.
 856
 Tutin 48
 U.
 Ubbet 169
 Übelmesser, H. 466
 Uhlenhut 702. 708
 Ulpiani, C. 828. 824
 Ulrich 164. 167
 Umney 252
 — J. C. 1. 130
 Unverricht 851
 Urban, W. 469
 Utz 271. 275. 382. 521.
 575. 686. 701
 V.
 Vadam 398
 Valenta, E. 684
 Vallet, Alph. 689
 Vandenbroeck 505
 Vandevelde 514. 658
 — A. J. J. 357. 481. 584.
 588
 Vanino 215
 — L. 290. 291. 292
 Varanini, M. 478
 Vaubel, W. 189. 847
 Vejux-Tyrode, M. 87
 Verda 268
 Vereinigte Chemische
 Werke Akt.-Ges. Char-
 lottenburg 804
 — Chininfabr. Zimmer
 & Co. 396
 — Gummwarenfabriken
 544
 Verley 886
 Viard, G. 244
 Vierling, H. 481. 482
 Vieth, P. 504. 522
 Vignon, L. 325. 561
 Vigreux, H. 166
 Villiers 624
 Vilmar, C. 410
 de Vilmorin, Ph. 42
 Vinassa, E. 504
 Viesser, H. L. 559. 566
 Vitali, D. 276. 422
 Vittenet, H. 279

- Völts, W. 532. 533
 Vörner, H. 286
 Vogel, H. 689
 Vogtherr, M. 546
 Vondráček 317. 349. 416
 Vorstaedter 158
 Vosatka 176
 Voss, F. 264
 Votocek 317. 349. 416
 de Vries, J. J. Ott 560
 de Vrij 455
 Vuillemin 312. 451

 W.
 de Waal, J. W. 472
 Wacker 505. 536. 560.
 600. 604
 Wackernagel, R. 408
 Wade 272. 681
 Wächter, W. 1
 de Waale, H. 534. 537
 Wagner, A. 451
 Wahl, R. 640
 La Wal 515
 Walbun, L. 427
 Waldbott 408
 v. Waldheim, M. 429
 Waldmann, E. 331
 Waliaschko, N. 413. 414
 Wallach, O. 357
 Wallerstein, M. 504
 Walter, Mac 444
 v. Walther, R. 189
 Wangerin 389. 406
 Warin, J. 455
 Warren 681
 Waschata, K. 568
 Wassermann, A. 441. 496
 Wasserzug, D. 463
 Weber, C. O. 19. 21. 22
 Wedekind 259
 — E. 375
 Weems 198
 Wefers-Bettink, H. 695
 Wehrle, R. 356
 Weidner, E. 460
 Weigel, G. 1. 27. 62. 68.
 106. 155. 365
 Weigelt, C. 672. 678

 Weinhausen, O. 112
 Weinland 193. 347
 Weinschenk, A. 238
 Weirich, J. 646
 Weiß, E. 144. 390
 Wells, R. C. 505
 Wender, N. 659
 Wendt, G. 186. 197. 535
 Wenzki, O. 493
 Werner, A. 287
 — E. A. 292. 294
 — G. 292. 466
 — H. J. 96
 Wessenberg, G. 401
 Wessels & Wilhelmi 173
 White, A. D. 412
 — E. 105
 Wiebelitz 155. 236. 400.
 468
 Wiedemann, F. 508. 526.
 555. 568
 van der Wielen, P. 2. 121.
 374. 450. 460. 464
 Wieske, P. 524. 559
 de Wildenman, E. 88
 Wilenkin, B. J. 533
 Will 70
 — H. 636. 637
 Willcock, E. G. 151. 274
 Willstätter 308
 — R. 407
 Winckel, M. 42
 Windaus, A. 307
 Windisch 634
 — K. 505. 595. 612. 643.
 652. 656
 — R. 539. 630
 — W. 503
 Wingler, A. 504
 Winkel 9. 431. 563
 Winter, H. 173
 — J. 528
 Wintgen 562. 588. 688
 Winternitz, H. 306. 464
 Winterstein, E. 306. 560.
 594
 Winton, A. L. 6. 607.
 629. 631
 Wirtz, G. 504

 Wislicenus 162. 685
 Witol, G. J. 277
 Wittmann, K. 119
 Wöhlk, A. 321
 Woerin 455
 Wörner, E. 393
 Wohl, A. 287
 Wolff, A. 134. 466
 — H. 582. 588
 — J. 322
 Wolfenstein, R. 408
 Woll, F. W. 540
 Wolsiffer, J. 172
 Wood 692
 — H. 341
 Worstell, R. A. 333
 Woy, R. 226
 Wright 59. 147. 452
 Wüthrich, E. 622
 Wulff, C. 232
 Wyndham 218
 Wyruboff 394

 Y.
 Yonny 660
 Youts, L. A. 222
 Yvon 464

 Z.
 Zaitschek, A. 533. 534
 Zambelli & Omodei 166
 Zech 133
 Zeidler, H. 278
 Zeisel 284
 Zeiß, K. 563
 Zelis, P. 476
 Zellner, J. 70
 Zemsch, Aug. 183. 184
 Zenghelis, C. 479
 Zerban, F. 262
 Zernik, F. 301. 329. 339.
 352. 353. 400
 Zickgraf, G. 430
 Zimmermann, E. 160
 Zink, J. 593
 Zöhlis 231. 508
 Zuco, F. Marino 489

Sach-Register.

A.

Abführdrogen, Gehalt an Oxymethylan-
 thrachinonen 80
 Abführmittel, Exodin als solches 851.
 852
 Abieninsäure 86
 Abietaceae 83
 Abietinolsäure α u. β 86
 Abietinsäure α , β u. γ 86
 Abietolsäure 86
 Abobra tenuifolia 18
 Abrastol, Nachweis im Wein 652
 Abrotanum-Arten 17
 Abrus precatorius 16
 Absinth, Farbstoffe dess. 658
 Absinthium-Arten 17
 Abwässer, Ausfällung von Eisen 678
 — Bestimmung der Durchsichtigkeit
 672
 — — sichtbaren Verunreinigungen
 663
 — Beurteilung 662
 — Fettgewinnung aus dens. 672
 — Klärverfahren 672
 — von Lohgerbereien 673
 — — Molkereien 673
 — der Schwelereien 673
 — — Wollindustrie 673
 Acacia Farnesiana, äther. Öl 372
 Acanthaceae 85
 Acetanilid, Löslichkeit 187
 — Nachweis im Harn 694
 — u. Phenacetin, Unterscheidung 848
 — Reaktion 849
 — Reinheit 347
 Aceton, elektrolytische Darstellung
 von Chloroform und Jodoform aus
 dems. 273
 — Haltbarkeit und Prüfung 295
 — Kondensation mit Formaldehyd 292
 Acetonschwefligsaures Natrium, Wir-
 kung 599
 Acetylchlorid, Darstellung 286
 Acetylen, Darstellung von Alkohol
 aus dems. 279
 Acetylgruppe, Bestimmung ders. 190

Acetylsalicylsäure und deren Ester,
 Darstellung 340
 — Prüfung 340
 Acetylwasserstoffsuperoxyd in wässe-
 riger Lösung, Darstellung 287
 Acheen-Pfeffer, Zusammensetzung 681
 Acid-Butyrometer, Schüttelbülse 185
 Acidbutyrometrie, Erfahrungen mit
 ders. 524
 Acidimetrie, Ursubstanzen für dies. 194
 Acidum benzoicum, Löslichkeit 187
 — carbolicum, Löslichkeit 187
 — gallicum, Löslichkeit 187
 — salicylicum, Löslichkeit 187
 Aconitin 404
 Aconitum Kusnetzoffii 16
 Adansonia digitata 8
 — Gregorii 8
 Adinandra Camponya 146
 Adonis vernalis zur Behandlung von
 Herzkrankheiten 115
 Adrenalin 448
 — Darstellung 442
 — Konstitution 443. 444
 — ebenso wirkende synthetisch ge-
 wonnene Substanzen 388
 Aegiphila-Arten 15
 Äpfelsäure, Nachweis im Essig 662
 Apfelwein, Borsäure-Bestimmung 598
 Apfelweinessig, Reinheitsnormen 662
 Äther, neutraler für Alkaloidbestim-
 mungen, Herstellung 390
 — Schmelzpunkt des festen 272
 Ätherextraktionsapparat 169
 Äthylalkohol, katalytische Zersetzung
 durch fein verteilte Metalle 280
 Äthylarsen 275
 Äthylarsocin 401
 Äthylsulfonderivate des p-Phenetidin
 und deren pharmakologische Be-
 deutung 349
 Ätznatron, Bestimmung in Seifen 677
 Agaricinsäure, Salze ders. 406
 Agglutinoskop 159
 Ahornsirup, Zusammensetzung 622
 Ahornzucker, Zusammensetzung 622
 Aiptasia diaphana 698

- β -Alakreatin** 815
Alaun, Nachweis im Wein 648
 — Wirkksamkeit als Wasserreinigungsmittel 672
Albumina 600
Albumine, Kohlehydratgruppe 425
Aldehyd, Bildung durch katalytische Zersetzung des Äthylalkohols 280
Aldehyde, Bestimmungsmethode 649
 — Bestimmung in äther. Ölen 360
 — neue Darstellungsweise 287
 — p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat als Reagens 850
Aldehydschweflige Säure, Bestimmung im Wein 648
Aldehydschwefligsaures Natrium, Ausscheidung beim Hunde 598
 — — Wirkung 599
Aleurites moluccana, Zusammensetzung der Samen 67
Algae 87
Alkali, Bestimmung in Seifen 677
 — -Antimonlaktate, Herstellung 297
Alkalichlorate, Reduktion mit Hydrazinsulfat 206
 — und Zinkchlorid, gleichzeitige Darstellung 228
Alkalicyanamid, Darstellung 810
Alkalien, Bestimmung in Pflanzensubstanzen 514
 — Einwirkung auf Aluminium und Zink 250
Alkalifluoride, Nachweis in Fleisch und Fleischwaren 585
Alkalijodate, Reduktion mit Hydrazinsulfat 206
Alkalijodide, Unverträglichkeit mit Wismutsalzen 224
Alkalimetalle, Nitrite ders. 214
Alkalimetalloxyde, Darstellung 228
Alkalimetrie, Ursubstanzen für dies. 194
Alkaliperoxyde, Einwirkung von Borsäure auf dies. 229
Alkalität des Medizinglases 186
Alkaloide, Bestimmungsmethoden 390
 — chinagerbesure, Bestimmung in Chinaextrakten 455
 — Darstellung ihrer Brommethylate und anderer quaternären Salze 390
 — Einwirkung auf gewisse Oxydationsvorgänge 888
 — Farbenreaktionen 889
 — Identifizierung mit Hilfe des Polarisationmikroskopes 888
 — der perennierenden Lupine 406
 — quaternäre Ammoniumverbindungen ders. 890
 — Verhalten gegen Bromwasser 889
Alkaloide, Verteilung in *Conium maculatum* 147
Alkaloidreagens, arsensäurehaltige Schwefelsäure 888
Alkohol, Alkyläther eines aromatischen A. 334
 — Bestimmung in Tinkturen, Fluidextrakten u. s. w. 448
 — — im Wein 644
 — Darstellung aus Acetylen 279
 — — — Holz 279
 — Nachweis des denaturierten 281
 — als Reagens auf saure Milch 520
 — -Wassermischungen, Schwankungen des spezifischen Gewichtes 279
Alkoholase 434
Alkoholdampf, Desinfektionswert 280
Alkohole, Festmachen mittels natriumsilikathaltiger Natronseifen 270
Alkylaminoacetobrenzkatechin, Darstellung 381
Alkylamino-o-dioxyacetophenon, Darstellung 381
Allavoire 599
Aloë, Curaçao-A. 80
 — vera 81
 — vulgaris 81
 — Wasser- und Extraktgehalt 4
Aloësorten 80
Aloin, Abbauprodukte 409
Aloine, Zucker 409
Alpensalamander, giftiger Bestandteil 407
Alstonia costulata 39
Altingia excolesa 81
Aluminium 250
 — Einwirkung von Säuren und Alkalien 250
 — -Geschirre 689
Aluminiumacetat, basisches, Nachweis in Wurst 586
Aluminiumblätter, Gebrauch für Nahrungsmittel 689
Aluminiumsuccinat, Vorkommen in *Orites excolesa* 113
Alyxia stellata, arseniche Verwendung der Rinde 42
Amanita muscaria 70
Amasonia punicea 15
Ambrosia artemisiifolia, äther. Öl ders. 361
Ameisensäure, Darstellung konzentrierter aus Formiaten 285
 — neue Reaktion 284
 — als Weinkonservierungsmittel 651
Amidokarbonsäureester, aromatische, Darstellung ihrer Verbindungen mit Benzolsulfosäuren 342
 — — — — — Phenolsulfosäuren 341

- Amidokarbonsäurester, aromatische,**
 Herstellung wässriger Lösungen 342
Amine, primäre, sekundäre und tertiäre, Unterscheidung 802
Aminosäuren, Nachweis im Harn 480
 — Vorkommen im Harn bei Gicht 480
8-Aminothephyllin und dessen Alkyl- oder Arylderivate, Darstellung 314
Ammoniacum 18
Ammoniak, Bestimmung, gasometrische und gravimetrische 218
 — — im Wasser 665
 — Darstellung 285
 — — synthetische 213
 — Nachweis, neues Verfahren 218
 — pyridinfreies für Alkaloidbestimmungen 890
 — Trennung von Pyridinbasen 856
Ammonium 228
Ammoniumacetat und Chinaextrakt, Unverträglichkeit 454
Ammoniumformiat, Darstellung 285
 — saures 286
Ammoniumnitrat, Darstellung aus Alkalinitrat und Ammoniumsulfat 288
Ammoniumoxalatlösungen, Haltbarkeit 257
Ammoniumvanadinat, Verhalten gegen Sesamöl 579
Amorpha fruticosa, äther. Öl ders. 861
Amygdalinhaltige Samen, Entbitterung 604
Amylalkohol, Gärungs-A. 283
 — des Handels 283
 — reiner, synthetischer 283
Amylum Solani, Zusammensetzung 141
Amyrinsäure 49
Anacardiaceae 87
Anaesthesin 342
 — Nachweis im Cocain 898
Analyse, Beiträge zur chemisch-technischen 194
Analysenwage, leicht transportable 173
Anethol, Aufbewahrung 361
Anetholnitroschlorid 361
Anguria-Arten 13
Anilide, Fluorhydrate 347
Aniline, Fluorhydrate 347
Aniosperma passiflora 14
Anis, Kultur 147
Anogeissus latifolia 57
 — pendula 58
Anonaceae 88
Anthraniilsäuremethylester, Nachweis 360
Antiferment 599
Antifebrin, Reinheit 847
Antimon 221
 — Bestimmung 221. 222
 — gelbes 222
 — und Zinn, Bestimmung und Trennung 268
Antimonwasserstoff 222
Antikörper, Verfahren zur Gewinnung ders. 441. 442
Antipyrin, Bestimmung 858
 — und Calciumphosphat 854
 — zum Nachweis von Nitrite 858
 — und Salipyrin, Unterscheidung 858
 — Reaktionen 354
Antipyrinum Coffeinooitricum 854
 — salicylicum 855
Antiricin 427
Antiseptika, Darstellung von Lösungen schwerlöslicher oder unlöslicher 294
Antiseptique solide 599
Antitoxine, Abscheidung des Eiweiß 443
 — Wirkungsweise im lebenden Organismus 441
Antitussin, Untersuchung 478
Apertol 599
Apfelsinensaft, Zusammensetzung 614
Apiol, Konstitution 877
Apium graveolens 594
Apis dorsata 680
 — florea 680
 — indica 680
Apocynaceae 89
Apodanthera laciniosa 18
 — smilacina 18
Apomorphinbrommethylat 399. 400
Apopinol oder Schü-yu 862
Aposphaeria Ulei 75
Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichts fester körniger Massen 174
 — — — des Trübungsgrades und der Farbentiefe von Flüssigkeiten 159
 — — Entnahme von Wasserproben für bakteriologische und chemische Zwecke 185
 — — Extraktion von Lösungen mit Chloroform 169 170.
 — — — Pflanzenstoffen unter Druck 169
 — — Gefrierpunktbestimmung mit Hilfe fester Kohlensäure 168
 — — Herstellung von Trockenpräparaten in Lamellenform 168
 — Kippheber, verbesserter Form 168
 — für Schmelzpunktbestimmung hochschmelzender Substanzen 167
 — zum selbsttätigen Abwägen bestimmter Flüssigkeiten 173

- Apparate zum Ausgießen von Suppositorien und Vaginalkugeln 469
 — für Maßanalysen 194
 Aprikosen, getrocknete, Untersuchung 613
 Arabinose, Farbenreaktion 819
 Araceae 42
 Arceopyknometer, Differential-A. 178
 Araliaceae 42
 Arecolin, Bestimmung in Samen 94
 Argan 18
 Argentum colloidal 264
 — nitricum, Löslichkeit 187
 Arginase 483
 Argininbildung in den Keimpflanzen von *Lepinus luteus* 105
 Aristol, Prüfung 881
 Arnisterin 58
 Arrhenal und Kakodylsäure, Unterscheidungsmerkmale 276
 — Verhalten im Marshschen Apparat 276
 Arsen 218
 — Bestimmung 220
 — — elektrolytische 697. 698
 — — in Salzsäure und Schwefelsäure des Handels 220
 — biologischer Nachweis 698
 — Ermittlung in *Ferrum reductum* 252
 — Erkennung in geringen Anflügen 219
 — Nachweis in der Asche feuerbestatteter Leichen 699
 — Prüfung der Arzneimittel auf Arsen 218
 — Verunreinigung von Mals durch dass. 697
 Arsengegengifte, arsenfrei? 241
 Arsengehalt der tierischen Gewebe 697
 — der menschlichen Nahrung 697
 Arsenige Säure, Einwirkung auf frisch gefälltes Eisenhydroxyd 258
 Arsennachweis nach Marsh, Wasserstoffentwicklung 219
 Arsenpentachlorid Nichtexistenz 221
 Arsenrijodid, Gehaltsbestimmung 221
 Arsenvergiftung 698. 699
 — Berichte 696
 Arsylin 423
Artemisia herba alba, äther. Öl 862
 Arzneibuch, maßanalytische Prüfungen 193
 Arzneimittel, Prüfung auf Arsengehalt 218
 Arzneipflanzen Frankreichs 17
 Arzneiröhren, sterilisierte, zur direkten Injektion 176
 Asbest für Filtrationen 505
 Asche, Bestimmung mit Hilfe von Oxalsäure 622
 Aschebestimmungen, Anwendung von Bimstein 189
 — Zinkoxyd als Hilfsmittel 505
Asclepias curassavica L. 43
 — syriaca, Milchsaft ders. 43
 Asclepidiaceae 43
 β -l-Asparagin, Löslichkeit 302
 Asparaginbildung 302
 β -l-Asparaginsäure Löslichkeit 302
Aspergillus niger, Spaltung der inaktiven Weinsäure durch dens. 297
 Aspidin 69
Aspidium athamanticum 69
Aspidium spinulosum, fettes Öl dess. 68
 Aspirin, Prüfung 840
 Assalin 600
 Atranosin 79
 Aucubin 410
 Aufsatz, neuer, für Gärkolben 178
 Augentropfglas, sterilisierbares 176
 Augentropfgläser, neue 176
 Autolysator nach Dr. Ueber 168
Avicennia nitida 16
 — tomentosa 16
 Azedarachsäure 88

B.

- Backwaren 601
 — Fettbestimmung 509
 — eisenhaltige, Herstellung 612
 Badethermometer »Modell Fitz« 158
 Bärenfett, Zusammensetzung 568
 Bakterien, Wirkung des Quecksilberchlorids auf ihre Nukleoproteide 423
 Baldriankulturen in England 149
 Baldrianpräparate, Veränderlichkeit 149. 449
 Baldrianwurzel und Pfefferminzblätter, Destillat aus dens. 449
 Ballon-Auslauf »Flott« 178
 Balsame, Wertbestimmung 25
 Balsamum Copaivae 25. 27
 — — Beurteilung 50
 — — surinamense 50
 — peruvianum 106
 — toltanum 27
 Barmenitpökel 599
 Baryum 238
 — Bestimmung, gasometrische 238
 — — mittels Jodsäure 206
 — Radiumpräparate, elektrolytische Anreicherung des Radiums 259
 Baryumsalze, Verhalten im Körper 699
 Basen, organische, Reaktionen für den mikroskopischen Nachweis 388

- Basidiomyceten, Vorkommen von**
 Kinase 486
Baumwollsaamen, Eiweißgewinnung aus
 dens. 593
Baumwollensaamenöl, Halphensche
 Reaktion 569
Bayöl 363
Beeren, Anatomie eßbarer 6
Beerenobst, Anatomie 612
Behenöl 569
Beinsneden der Kranich- und Reiher-
 species 476
Beljiabieninsäure 86
Beljiabietinolsäure α u. β 36
Beljiabietinsäure 36
Benzin, Entfernung des Geruches 270
Benzoësäure, Nachweis in Marmeladen
 und Gelees 620
 — Prüfung 337
Benzolsulfosäuren, Darstellungen von
 Verbindungen mit aromatischen
 Amidokarbonsäureestern 342
Benzonaphthol, Prüfung 351
Benzoylsalicin, Darstellung 412
Benzylaminderivate, acylierte, Dar-
 stellung 335
Benzylphenylhydrazin, Einwirkung auf
 Zucker 349
Berberidaceae 44
Bergamottöl 367
Bernsteinsäure, Bildung in Liebigs
 Fleischextrakt 588
Berthelot-Kroekersche Bombe 162
Beta vulgaris, Bestimmung der Nu-
 kleinbasen im Saft ders. 55
Betulaceae 45
Beurre de brèches 554
Bicalcit zur Wasserreinigung 670
Bier 634
 — Analysen 636
 — Bestimmung der Kohlensäure im
 Flaschenbier 634
 — — — Stammwürze 634
 — Erzeugung des den englischen
 Biersorten eigenen Aromas 636
 — Harztrübung 636
 — Matabele-B. 641
 — Sarcinakrankheit 636
 — Trübungen durch Metalle 635
 — Vorkommen von Schwefliger Säure
 635
 — Zinntrübung 636
Bierhefe, Nachweis in Preßhefe 660
Bihungo 23
Bimstein, Anwendung bei Aschebe-
 stimmungen 189
Binden, neue Aufwickelvorrichtung 183
Bioson 590
Birkenblätter 45
Birkenblätteröl 863
Birnbaum, Vorkommen von Hydro-
 chinon 118
Bismutum agaricinicum 408
 — subagaricinicum 409
Bixaceae 45
Blasenstein, mikrochemische Unter-
 suchung 494
Blauholzfarbstoff und Formaldehyd,
 Kondensationsprodukt 417
Blausaure, maßanalytische Bestimmung
 311
 — Darstellung 310
 — Nachweis 691
Blei 263
 — Aufnahme durch Wasser 668
 — Bestimmung mittels Jodsäure 206
 — — in Zinnwaren 686
 — Vorkommen in Glasuren 687
Blei-Zinnlegierungen 263
Bleikarbonat, Umwandlung in basisches
 Salz 263
Bleipflaster, Darstellung 450
Bleiröhren, Verwendung für Wasser-
 leitungen 669
Bleivergiftung bei Kindern 699
Blumengerüche, synthetische, Dar-
 stellung 387
Blut, Bedeutung der Oxydasenbestim-
 mung 499
 — Bestimmung des Eisens 498
 — — — Hämoglobingehaltes mittels
 Polarisationskolorimeter 498
 — Differenzierungsverfahren 496
 — Eisenbestimmung mittels Meißlings
 Universalkolorimeter 498
 — Guajakreaktion 496
 — Nachweis 701. 702. 708
 — — im Harn 481
 — — mikroskopischer 701
 — — im Magensaft, Darminhalt
 u. s. w. 495
 — — durch einige organische Ver-
 bindungen 497
 — Nährpräparat aus dems. 593
 — Oxydation der Glykose 500
 — Untersuchung 496
 — forensische Unterscheidung von
 Menschen- und Tier-Bl. 708
 — Wirkung der Bl.-Lösungsmittel auf
 die biologische Reaktion 708
Blutarten, Sera für den Nachweis
 ders. 438
Blutegel, Darstellung des die Blut-
 gerinnung aufhebenden Bestand-
 teils 153
Blutfarbstoff, Nachweis 497
 — — geringer Mengen in Fäces
 494

- Blutkörperchen, Nachweis mittels Chinin 702
 Blutpräparat, Darstellung 426
 Blutstillungsmittel (Stagnin), durch Autolyse der Milz gewonnenes 445
 Blutuntersuchungen, Anwendung von Filtrierpapier 496
 Bohnen, grüne, Vorkommen von Sulfo- cyanwasserstoff 594
 Boldoblätteröl 368
 Bombax malabaricum 8
 Bombe, Berthelot-Kroekersche 162
 Bor 224
 • Borax, anormaler 282
 Boraxperle, Nachweis von Gold, Silber und Platin 267
 Borneol, Gewinnung 358
 — Vorkommen im Kampferöl 372
 Bornyval 359
 Borsäure, Bestimmung, rasche 224
 — — als Phosphat 225
 — — in Apfelwein, Früchten u. s. w. 598
 — — Wirkung auf Alkaliperoxyde 229
 — Nachweis in Nahrungsmitteln 597
 — als Ursache von Nierenerkrankungen 597
 Borsäurevergiftung 700
 Borussia, Fleischkonservierungsmittel 600
 Borverbindungen, Gesundheitsschädlichkeit 597
 Boucheria Griffithiana Planck, Lupeol aus der Rinde ders. 67
 Bougiepresse 469
 Braga 641
 Branco 24
 Brantwein, Nachweis von Brantweinschärfen 657
 Brantweine, Edel-Br. 656
 — in Wien, Zusammensetzung 659
 Brantweinschärfen, Nachweis 657. 658
 Brasiliens Heil- und Nutzpflanzen 10
 Brauselimonaden, Normen für die Beurteilung 618
 Brechnuß-Öl 582
 Brenneraufsatz 161
 Break von Borneo 39
 Brillant-Konservesalz 600
 Brom 199
 — Bestimmung in organischen Verbindungen 200
 — Nachweis 201
 — — in Mineralwässern 678
 Bromide, Bestimmung bei Gegenwart von Chloriden 204
 — — neben Chloriden und Jodiden 202
 Bromlecithin, Darstellung 309
 Brommethylate der Alkaloide, Darstellung 390
 Bromöle, trockene pulverförmige, Darstellung 805
 Bromoform, elektrolytische Darstellung 278
 Bromoformvergiftung 692
 Bromsalze, Prüfung 229
 Bromschwefel 211
 Bromwasser, Einwirkung auf Alkaloide 389
 Bromwasserstoffsäure, Darstellung 204
 Brot 601
 — Aschenbestimmung 608
 — Feuchtigkeitsbestimmung 608
 — Maismehl-Nachweis 606
 Brotkwass., Untersuchung 641
 Brotsäuren 608
 Bruchbutter (beurre de breches) Untersuchung 554
 Brunnen-Verunreinigung, interessante 668
 Bryoidin 48
 Bryonia dioica, Wurzel, als Ersatz für Enzianwurzel 75
 Buccoblätter fremdartige 81
 Büffelmilch, Zusammensetzung 539
 Bürette, neue, zum genaueren Einstellen von Normallösungen 175
 — Zweigegehahn-B. 175
 Büretten mit angeschmolzenem Trichter 175
 Bürettengestell 176
 Bumelia excelsa 10
 — obtusifolia 10
 Bunsenbrenner, teleskopisch ausziehbarer 160
 Bunsenventil aus Glas 178
 Burseraceae 45
 Busa 641
 Buschanin 12
 Butter 544
 — anormale 549
 — Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren 551
 — — — Reichert-Meißschen Zahl 547
 — Beurteilung nach der Reichert-Meißschen Zahl 547
 — Bräunung und Schäumen beim Braten 556
 — Bruchbutter 554
 — bakteriologisch-chemische Studien 545
 — Einflüsse auf die Zusammensetzung 554
 — Fettbestimmung, einfaches Verfahren 546

Butter, Haltbarkeit 544

- holländische, Beurteilung 554
- — mittleres Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren 549
- — Zusammensetzung 553
- kokosölhaltige, Verhalten 553
- künstliche und natürliche, Untersuchung 554
- Nachweis der Fälschung mit Kokosfett 549. 550. 552
- — von Fälschungen mittels der Phytosterinacetatprobe 552
- — — Fluoriden und anderen Antisepticiis 553
- Ursachen der bei in Büchsen verpackter vorkommenden Zersetzung 545
- Wasserbestimmung 546
- wiederaufgefrischte, Erkennung 554
- Zusammensetzung 519
- Butterfett, physikalische und chemische Kriterien 546
- Butylchloralhydrat und Chloralhydrat, Unterscheidung 295
- Löslichkeit 187
- in Verbindung mit Dimethylamidophenylpyrazolon 355
- Butyrometer „Plan“ und „Convex“ 524

C.

- Cachets pastilles Lux 599
- Cactaceae 50
- Cadmium 244
- Cadmiumsulfid, Darstellung von kristallisiertem 244
- Caesalpiniaceae 50
- Calamintha Nepeta, äth. Öl 363
- Calcium 238
- Bestimmung, gasometrische 238
- — gewichtsanalytische 239
- glyzerinphosphorsaures 284
- Calciumphosphat und Antipyrin 354
- Calciumoxyd, Bestimmung und Trennung bei Gegenwart von Phosphorsäure 239
- Calciumsuperoxyd zur Wasserreinigung 670
- Calotropis gigantea 8
- Calystegia Soldanella, Harz ders. 63
- Camphora, Löslichkeit 187
- Canadinolsäure α u. β 36
- Canadinsäure 36
- Canadolsäure 36
- Cancerilla 43
- Cannabis sativa 18
- Canthariden, Bestimmung der Cantharidin 152

- Cantharidin 410
- Capparidaceae 53
- Capparis spinosa, Rhamnosid der Blütenknospen 413
- Caprifoliaceae 53
- Capsulae cum Oleo Santoli ostindici, Prüfung 449
- Capsicum annuum, Anbau 141
- — var. ovoideum 681
- Capsäure 632
- Carica Papaya 108
- Caricari-Elemi 46
- Caricin 103
- Carieliminsäure 47
- Carielimisäure 47
- Carieleresen 47
- Carnecons 599
- Carniform 599
- Carno-Konservesalz 599
- Carpain 103
- Carrageenmoos, Hydrolyse 37
- Carthamus tinctorius, Öl dess. 59
- Caryophyllaceae 53
- Cascara Sagrada, chemische Untersuchung 117
- Cassala-Salz 599
- Cassalin 600
- Casselia integrifolia 85
- Cayaponia-Arten 14
- Cayaponia caboela 13
- Cellotropin 410
- Celluloid, Löslichkeit in Dichlorhydrin 326
- Cellulose, Bestimmung in Nahrungsmitteln und Fäces 512
- Darstellung 324
- labiles Nitrat ders. 326
- nitrierte 326
- Trennung der Wasserstoff- und Methangärung 324
- Ceratosanthes Hilariana 13
- Cerealien-Extrakte, pharmakologische Untersuchung 454
- Cerevisine 71
- Ceropten 69
- Cervelatwurst-Gewürzsalz 599
- Cervelatwurstsalz 599
- Ceresin, gefärbtes 271
- Cetiaöl 338
- Cetratasäure 79
- Cetylguajacyl 338
- Cevadin 404
- Chaulmoogra-Öl 95
- Chaulmoogrinsäure 95
- Chelidonin, Farbenreaktion 389
- Chenopodiaceae 55
- China-Alkaloide, Dibromadditionsprodukte 394
- China-Fluidextrakt, klarlösliches 455

- Chinaalkaloide, Chininbestimmung 898
 Chinabasen 891
 Chinaextrakt und Ammoniumacetat, Unverträglichkeit 454
 — Bestimmung der chinagerbsauren Alkaloide 455
 — Herstellung 628
 Chinarinde, Bestimmung der Alkaloide 122. 123. 124
 Chinarinden, afrikanische 121
 — Facon-Calisaya-R. 121
 — geschichtliches 119
 Chinidin, Farbenreaktion 889
 Chinin, Bestimmungsmethoden 892. 893
 — Bestimmung in Mischungen anderer Chinaalkaloiden 898
 — Farbenreaktion 889
 — Nachweis in Morphinhydrochlorid 899
 — und Pilosarin, Darstellung einer leicht löslichen Verbindung 896
 Chininchlorhydrat, neutrales 898
 Chininsalze, Prüfung auf unkristallisierte Alkaloide 891
 Chininsulfat, Prüfung auf Cinchonidinsulfat 891
 — Reinigung 891
 — Unterscheidung des reinen Ch. vom Handelschininsulfat 894
 Chinolinderivate, Beziehung zu den Verbandstoffen 475
 Chlor 199
 — Bestimmung in organischen Verbindungen 200
 — Darstellung aus Salzsäure und Luft bezw. Sauerstoff 199
 — Nachweis qualitativer 201
 Chloralacetonechloroform, Darstellung 296
 Chloralhydrat und Butylchloralhydrat Unterscheidung 295
 — Löslichkeit 187
 — Zerstörung durch Natriumhydroxyd und gewisse Salze 294
 Chloride, Bestimmung neben Bromiden und Jodiden 202
 — Bestimmung im Wasser 664
 Chlorkalklösung, wirksame 240
 Chloroform aus Alkohol und Aceton, Unterscheidung 272
 — Aufbewahrung 273
 — elektrolytische Darstellung aus Aceton 273
 — Kappenflaschen für dass. 177
 — Reinheit und Ursache der Veränderung 272
 — Schmelzpunkt des festen Chl. 272
 Chlorwasserstoff, Einwirkung auf wässrige Formaldehydlösung und Paraform 291
 Chlorwasserstoff als Urtitersubstanz 202. 203
 Cholesterin 807
 — neue Reaktion 807
 — dems. nahestehende Stoffe aus Break von Borneo 89
 Cholin 808
 — physiologische Wirkung 303
 Chronotrix polyspora, Vorkommen in Brunnenwässern 668
 Chrom 258
 — und Eisen, Bestimmung, oxydimetrische 258
 Chrysoléine 599
 Chrysophansäure, Konstitution 352
 Chrysophyllum-Arten 11
 Chrysotoxin-natrium 74
 Cinchona robusta 119
 Cinchonaalkaloide, Reaktionen 395
 Cinchonaarten 119. 122
 Cinchonen, kultivierte 122
 Cineol, Reduktion 859
 Cinnamomum Loureirii, äther. Öl 385
 Citral, Bestimmung in ätherischen Ölen 859
 Citraminoxypfen 801
 Citrapten 369
 Citrouenampfer 369
 Citronenölstearopten 869
 Citropten 869
 Citrullus vulgaris 12
 Citrusfrüchte, Ölharz der Schale 369
 Clupein 419
 Clusiaceae 56
 Coca, Kultur und Anwendung 66
 Cocabasen 897
 Cocablätter, Alkaloidgehalt 67
 — anatonischer Bau 66
 Cocain, Nachweis von Anästhesin 398
 — Gewinnung in Peru 897
 — Lösungen des salzsauren C. 398
 — Nachweis 897
 — — rascher in Injektionsflüssigkeiten 898
 — Nebenalkaloid im Rohcocain 397
 — Reaktionen 897
 — Zersetzlichkeit wässriger Lösungen beim Erhitzen 397
 Cocainhydrochlorid, Prüfung 398
 Cocapflanze Anbau in Peru 897
 Cochlearia officinalis, Darstellung von Spiritus Cochleariae aus den Samen 469
 Cochenille, Prüfung 152
 Cochlospermum Gossypium 8
 — — Gummi dess. 45
 Codein, Bestimmung im Opium 102

Codein, Eigenschaften 400
Coffein, Bestimmung in Semen Colae, Folia Theae und Guarana 144
Colamyrin α u. β 47
Colchicin, Bestimmung in Semen Colchici 86
Cold-Cream, idealer 473
Colebresen 48
Colemisäure 47
Collargolum 264
Colombowurzelöl 364
Colophonia-Elemi 47
Colophonia Mauritiana 47
Combretaceae 57
Commelinaceae 56
Commiphora-Gummi 28
Compositae 58
Conium maculatum, Verteilung der Alkaloide 147
Conocarpus latifolia 57
 — *myrtifolia* 58
Convallaria majalis, Glykosidspaltung in den Blättern 187
 »Convex«, neues Butyrometer 524
Convolvulaceae 62
Conservateur 599
 — Gourdan 599
Cooperateur 599
Cortex Cascarae Sagradae, Menge der wasserlöslichen Bestandteile 118
 — Chinae, Bestimmung der Alkaloide 123. 123. 124
 — Granati, Bestimmung des Alkaloidgehaltes 90. 92
 — Rhamni Frangulae 30
 — — Purchianae 30
Corydalin, Konstitution 404
Corydalis cava, Alkaloide 404
 — -Alkaloide, Untersuchung 404
Cospi 29
Cotarnin, Kondensation mit Ketonen 402
Cotarninsalze, Darstellung 401
Cotoneaster nummularia 113
Cottonöl, Raffinieren 570
Coumarouna odorata 104
Creosotal-Emulsionen 451
Cristallose 599
Cruciferae 63
Cucumisarten 12
Cucurbita moschata 12
 — Pepo 12
Cucurbitaceae 11
Cucurbitella Duriae 13
Cunilaarten 15
Curacao-Aloë 80
Curare, Einfluß bei Tetanus 84
Curari 84
Curcuma Zerumbet 150

Cyanalkalien, Darstellung aus Alkalimetall, Ammoniak und Kohle 310
Cyanhaematin 691
Cyanide, Nachweis 311
Cyanvergiftung, akute 691
Cyanwasserstoff, Bestimmung, maßanalytische 311
 — Darstellung 310
 — Nachweis 691
Cyclopterin 419
Cypressenöl 364
Cystin, Spaltungsprodukte dess. 308
Cytisin 404
 β -Cytisolidin 404
Cytisolin 404
Cytisolinensäure 404

D.

Dahlien-Knollen, Vorkommen von Hexonbasen 31
Damascenin 404
Damiana 109
Dampfdestillationsapparat fürs Laboratorium 166
Darminhalt, Nachweis von Blut 495
Dauermilchpräparate 541
Decocta 462
Densimeter, neues 174
Derris uliginosa 104
Desinfektionsfähigkeit des Formalins in verschiedenen Lösungen 292
Desinfektionsmittel Montanin 208
 — neue 465
Desinfektionswert des Alkoholdampfes 280
Destillat aus Baldrianwurzel und Pfefferminzblättern, Darstellung 449
Destillation in luftleeren Quarzgefäßen 186
Destillationsaufsätze 166
Destillierapparat zur Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl 167
Deutsch-Ostafrikas Heil- und Nutzpflanzen 16
Dextrin und Formaldehyd, Darstellung einer pulverisierbaren wasserlöslichen Verbindung 321
 — Hydrolyse 511
Dezimalwaage, Präzisions-D. 178
Diäthylamidantipyrin, Darstellung 355
Diaethylbromacetamid 301
C-Dialkylbarbitursäuren 317
Dialkyllessigsäure-Ureide 317
3. 4-Diaminobenzoessäure-Alkylester, Darstellung 344
Diaminopropionsäure, Verhalten im Tierkörper 301
Diamintrioxydodecansäure 424

- Diaphanometer 159
 Diazoreaktion, Ehrlichsche 482
 — einfache 481
 (7, 8)-Dichloro Coffein 818
 Dichlorhydrin, Löslichkeit des Celluloids in dems. 826
 Dichlormethyläther 288
 Differential-Aräopyknometer 178
 Digalen 411
 Digitalin, Nachweis 411
 Digitalis und Verbascum 184
 Digitalisblätter, physiologische Wertbestimmung 184
 Digitalysatum Bürger 453
 Digitoxinum solubile 411
 Dillapiol, Konstitution 877
 Dimethylamidoantipyrin, Darstellung 855
 Dimethylamidophenyldimethylpyrazolon, Verbindung mit Butylchloralhydrat, Darstellung 855
 Dioscin 65
 Dioscorea Tokoro Makino, Saponin-substanzen ders. 64
 — -Arten 65
 — -Sapotoxin 65
 Dioscoreaceae 64
 Diosmaceae 65
 Dipalmitinsäureölsäureglycerid 570
 Diphtheriebazillen, Vorkommen in Trinkwasser 670
 Diphtherietoxin, Wirkung fluoreszierender Stoffe 442
 Dipteroecarpus-Arten, Fett der Früchte 570
 Dipteryx odorata 104
 Distearinsäureölsäureglycerid 570
 Djambou-Blätter 92
 Dörrobst, geschwefeltes, Beurteilung 613
 — Vorkommen von schwefeliger Säure 613
 Doppelsaccharat, neues 820
 Dothidella Ulei 74
 Dracunculus-Arten 17
 Drahtnetzaufsatz, explosionsicherer 161
 Drogen, Alkaloidbestimmung nach Panchaud 890
 — Aschengehalt 1
 — bemerkenswerte 1
 — lösliche Bestandteile 2
 — Gehalt der abführenden Dr. an Oxymethylanthrachinonen 80
 — der Marschurci 17
 — mikrochemischer Nachweis von Zucker 5
 — vegetabilische 1
 — Wassergehalt 3
 Drogen, wichtigste Handelssorten 1
 Druckfilter 172
 Drüsensextraktverbindung 445
 Dryera costulata 89
 Düngemittel, künstliches, stickstoffhaltiges 311
 Duranta Plumieri 15
 Dymal 389
 Dysenterieheils serum 459
 E.
 Edamer Käse, Blähung 560
 Edelbranntweine 656
 Edeltanne, ätherisches Öl der sibirischen E. 860
 Edeltannenöl 861
 Echinocystis muricata 14
 Eibestandteile, Nachweis in Margarine und Eiernudeln 557
 Eier 560
 — Einwirkung des Schwefelwasserstoffs 561
 — Herstellung eines Eiweißpräparates aus dems. 562
 — in Kalkwasser konservierte 560
 — Konservierung 561
 Eieralbumin, Kohlehydratgruppe 425
 — Wirkung des Quecksilberchlorids 428
 Eiernudeln, Nachweis geringer Eimengen 557
 Eierteigwaren, Beurteilung 609. 610
 — Nachweis künstlicher Färbung 611
 Eigelb, analytische Konstanten 561
 — Nachweis in Teigwaren mittels Serum 611
 — Untersuchung 561
 Eigelbkonserven 562
 Eikonserven, Veränderungen bei der Aufbewahrung 562
 Einatmungsflasche, neue 178
 Eisen 251
 — Atomgewicht 252
 — Bestimmung im Blut 498
 — — — Blute mit Meislings Universalkolorimeter 498
 — — — Grundwasser 667
 — — — im Sirupus Ferri jodati 468
 — — titrimetrische 252
 — und Chrom, Bestimmung, oxydimetrische 258
 — chemisch reines, Darstellung 251
 — Entfernung aus Abwässern 678
 — Magneteisenstein-Bildung beim Erhitzen im Kohlensäurestrome 258
 — und Mangan, Trennung, Acetatverfahren 257
 — Nachweis im Glycerin 284

- Eisenalbuminat**, konzentriertes, Herstellung 421
Eisencyanverbindungen, Gewinnung von Cyanwasserstoff aus dens. 310
Eisenhydroxyd, frisch gefälltes, Einwirkung von arseniger Säure 258
 — kolloidales 258
Eisenjodürsirap, Prüfung auf Eisengehalt 468
Eisenphosphat, lösliches kolloidales, Gewinnung 254
Eisenphosphit, basisches 255
Eiweiß, Abscheidung aus Hefeextrakt 590
 — Bestimmung im Harn 484. 485. 490
 — Entfernung aus Toxinen und Antitoxinen 442
 — lösliches, Gewinnung aus Milch 543
 — Gewinnung aus Samen oder Preßrückständen der Ölindustrie 593
 — Messung im Harn 492
 — Nachweis im Harn 482. 484
 — Salicylsulfonsäure als Reagens für dass. 483
 — Stickstoffbindung 420
 — Untersuchung 561
Eiweißarten, Sera für den Nachweis ders. 438
Eiweißchemie 419
Eiweißernährung, subkutane 591
Eiweißgehalt von Flüssigkeiten, insbesondere der Harns, Ermittlung 482
Eiweißhülle der Fettkügelchen der Milch 531. 533
Eiweißkörper, Abbauprodukte 424
 — des Harns 483
 — Untersuchung mittels Orcin-Eisenchloridreaktion 420
 — vegetabilischer, Bestimmung 508
 — Wirkungen des Schwefels 420
Eiweißpräparat aus Vogeleiern, Herstellung 562
Eiweißpräparate, Darstellung 425
 — α und β -Euprotan 590
Eiweißreiche Getränke 642
Ekgonin, optische Funktion der asymmetrischen Kohlenstoffatome 398
Elastin, Abbauprodukte 426
Elementaranalyse, historische Entwicklung und eine neue Modification ders. 189
Elemente, neue, gasförmige 186
Elemi 26
Elemiharze 50
Emanationskörper 262
Eminent 600
Emmentaler Käse, Bestandteile 560
Emocascara 454
Emodin, Konstitution 352
Emulgen, Ersatzmittel 451
Emulsionen, Darstellung 451
 — feste 451
Endotryptase, Verhalten in abgetöteten Hefezellen 435
Energetene 447
Enesol 339
Enzianpulver, verfälschtes 31. 75
Enzianwurzel, Substitutionen durch die Wurzel von *Bryonia dioica* und *Laserpitium latifolium* 75
Enzym der Milch, Reaktionen 584
Enzyme, amidespaltende in Pilzen 432
 — Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd 431
 — gärungsregende aus der Zelle höher organisierter Tiere 432
 — von *Monilia candida* und einer Milchsückerhefe 434
 — Oxydations-E., Wirkung auf Kohlehydrate 432
 — proteolytische, der Milch 534
Ephedrin, Isomere 405
 — Umwandlung in Pseudoephedrin 404
Epinephrin 444
 — Konstitution 444
Epiprenan 444
Erdalkali-Antimonlaktate, Herstellung 297
Erdalkalimetalle, Bestimmung, titrimetrische 238
 — Nitrite ders. 214
 — Trennung, elektrolytische 238
Erbsenconserven, Zuckergehalt 595
Erdbeere, Zusammensetzung des Fettes 570
Erdnussöl, Nachweis 571
Erdölpraxis, Mitteilungen 633
Erepsin 433
Eriobotrya japonica 118
Eriodendron anfractuosum 8
Erythroxyllaceae 66
Erythroxylon Monogynum, äther. Öl 364
Eschscholtzia californica 96
Es ist erreicht 600
Essence de Gouffé 367
 — — Scheih 367
Essig 661
 — Nachweis von Äpfelsäure 662
 — Reinheitsnormen für Apfelwein-E. 662
Essigsäure, Gehalt in österreichischen und italienischen Weißweinen 653
 — des Handels, Bestimmung der Schwefelsäure 661

- Essigsäureextrakte 458
 Essigsorten, Unterscheidung 661
 Esterifizierung mittels Schwefelsäure 287
 Esterifizierungsmethode, neue, für organische Säuren 287
 Euartemisia 17
 Eucaimn lacticum 356
 Eucalyptus Globulus, äther. Öl 365
 Echinin, Verbindung mit Salizylsäure 396
 Eucryphiaceae 67
 Eugenolum jodatum 338
 Eukalyptus-Arten, ölliefernde 89
 Eukalyptusöle, australische 365
 Eupatorium africanum 17
 — Capillifolium, äther. Öl, Hundefenchelöl 365
 Euphorbiaceae 67
 Euphorbium 18
 Euporphin 399. 400
 Eaprotan, α u. β , neue Eiweißpräparate 590
 Evernia furfuracea 79
 Evernursäure 79
 Exodin, ein neues Abführmittel 351
 — Zusammensetzung 352
 Extrakte zur Bereitung von flüssigen galenischen Präparaten 451
 — Darstellung und Prüfung 452
 — dicke, Prüfung 452
 — medizinisch verwendbare, Herstellung 453
 — trockne, narkotische, Einstellung bestimmten Alkaloidgehalts 452
 Extraktgehalt, Bestimmungsmethode 614
 Extraktionsapparate 169
 Extraktshalen aus Aluminiumblech 170
 Extraktstoffe, stickstofffreie 512
 Extraktum Cannabis Indicae 453
 — Cascarae Sagradae, entbittertes, Darstellung 454
 — Chinae und Ammoniumacetat, Unverträglichkeit 454
 — — Bestimmung der chinagerbsauren Alkaloide 455
 — — fluidum, Darstellung 454
 — — pro Vino 474
 — Crataegi fluidum 456
 — Filicis maris, wirksame Bestandteile und therapeutische Verwendung 456
 — Galegae fluidum 457
 — Hydrastis canadensis fluidum, Darstellung 457. 458
 — Liquiritiae aus getrockneter Süßholzwurzel 458
 Extractum Liquiritiae fluidum, Darstellung 458
 — Pareirae bravae radice fluidum 459
 — Quebracho fluidum Pharm. Austria VII, Identitätsreaktion 460
 — Secalis cornuti fluidum, Darstellung 460
 — — — liquidum 460
 — Strychni, Ausbeute, Eigenschaften und Alkaloidgehalt 460
 — — Darstellung 461
 — — mit zu hohem Alkaloidgehalt 461
 — Valerianae fluidum 461
- F.**
- Fäces, Bestimmung von Indol 494
 — Cellulosebestimmung 512
 — Nachweis von Blutfarbstoff 494
 — Schwefel- und Phosphorsäure, Bestimmung 506
 Fäulnisgift, Sepsin 304
 Farbstoffe, natürliche 417
 Farnesol, neuer Riechstoff, Darstellung 387
 Fastenöl in Riga, chemisch-sanitäre Untersuchung 571
 Fehlingsche Lösung 266
 — — Anwendung 267
 — — wirksamer Bestandteil 298
 Feldthymianöl 380
 Femineil als Verfälschung von Safran 77
 Fenchelöl, Aufbewahrung 361
 Ferment, oxydierendes, in der Milch 534
 Fermente, Entwicklung der Lehre von dens. 431
 — fettsäurespaltende in Pflanzensamen 8. 432
 — oder Fermentgemische? 431
 — Oxydation des Vanillins durch dies. 386
 Fermenticide Gram 599
 Fermentreaktion, neue 431
 Fermentspaltung der Fette 431
 Fermentwirkung der Ricinussamen 432
 Fermentwirkungen 431
 Ferro-Kalium arsenicosum, leicht lösliches 266
 Ferrolactat 297
 Ferrum reductum, Nachweis von Arsen 252
 — — Prüfung 252
 — sulfuricum, Löslichkeit 187
 »Fetron« purissimum Liebreich, neue Salbengrundlage 473

- Fetron-Salben** 472
Fett, Bestimmung in der Butter, einfaches Verfahren 546
 — im Käse 559. 560
 — in Schokolade, Schokoladenpräparaten, Backwaren, dicker Milch und Käse 509
 — mittels Tetrachlorkohlenstoff 509
 — Einfluß der Fütterung auf die Beschaffenheit des Körperfettes 563
 — der Erdbeere, Untersuchung 570
 — aus den Früchten der Dipteroparasiten 570
 — grünem, faulendem Holz 28
 — menschliches 806
Fette 568
 — Behandlung für Speisezwecke 568
 — belichtete 563
 — Bestimmung von Glycerin 567
 — der Jodzahl 565. 566
 — des Talgtiters nach Dalican 567
 — Beurteilung und Untersuchung 547
 — Fermentspaltung 431
 — Kottstoffsersche Verseifungszahl 564
 — Kriterien für die Reinheit 804
 — Nachweis verdorbener 563
 — oxydierte, Nachweis von Sauerstoff 805
 — Spezialthermometer für das Refraktometer 568
 — Untersuchungsmethoden 577
 — Unverseifbares ders. 566
 — Zerlegung von Jodkalium durch dies. 806. 473
Fettoleine, Nachweis von Mineralöl 681
Fettsäureester, Spaltung in Fettsäuren und Alkohole 804
Fettsäureglyceride, gemischte, natürlich vorkommende und synthetisch dargestellte 568
Fettsäuren, Bestimmung der flüchtigen in der Butter 551
 — gesättigte, Trennung nach der Lithiummethode 567
 — mittleres Molekulargewicht der nichtflüchtigen bei holländischer Butter 549
Fettsäurepaltende Fermente in Pflanzensamen 8
Fettsäurepaltung, fermentative 431
Feuillea albiflora 14
 — trilobata 14
Fichte, sibirische, Öl aus ders. 371
Ficus elastica 24
Filices 68
Filmaron 456. 457
Filtration schleimiger Niederschläge 186
Filtrierapparat, neuer, Schnell-F. 170
Filterpapier, Anwendung zu Blutuntersuchungen 496
Filtrierstativ nach Illovici 172
Fischarten, Zusammensetzung des Fleisches 587
Fischgift 104
Fischgifte 145
Fischöle 155
Fischtrane und Lebertran 580
Fisetin, Synthese 418
Flaschenverschlüsse, neue 177
Flaschenverschluß für Kindermilch 179
Flechten, Bestandteile 79
Fleisch 582
 — Bakterientätigkeit in dems. 582
 — Beurteilung des Fäulniszustandes nach dem Gehalt an Bernsteinsäure 582
 — borsäurehaltiges 584
 — und Fleischwaren, Fettbestimmung 585
 — Konservierungsverfahren 583
 — Nachweis von Konservierungsmitteln 584
 — — schwefliger Säure 584
 — Trennung der Proteinkörper 582
 — Stickstoffverbindungen dess. 582
 — Zusammensetzung und Preis 582
Fleischextrakt, Bildung von Bernsteinsäure 588
 — Herstellung eines hellfarbigen 589
 — Nachweis von Hefeextrakt 588. 589
 — Untersuchung auf Xanthinkörper 588
Fleischkonserven, Herstellung ders. 596
Fleischkonservierungsmittel 599. 600
Fleischwaren 582
Fleur de conserve 599
Fliedermark, Nitrocellulose aus dems. 826
Fliegenpilz 70
Flores sulfuris 209
 — Tiliae 146
Floridin, ein mit Mineralölen mischbares Produkt aus Ricinusöl 577
Flott, Ballon-Auslauf 178
Flüssigkeiten, Apparat zur Bestimmung des Trübungsgrades und der Farbtiefe 159
 — Ermittlung des Eiweißgehaltes 482
Fluidextrakte, Bestimmung des Alkoholgehaltes 448
Fluor 199

- Fluor, Bestimmung in Fluoriden 207
 — — im Wein 647
 — Nachweis 207
 Fluorhydrate einiger Anilide und Aniline 847
 Fluoride, Nachweis in Fleisch 585
 — Nachweis in der Butter 558
 Flußsäure, Titration 207
 Folia Aconiti, Alkaloidgehalt 114
 — Belladonnae, Alkaloidbestimmung 188. 189
 — Betulae 45
 — Cocae, Alkaloidgehalt 67. 138
 — — anatomischer Bau 66
 — Digitalis 136
 — — Wertbestimmung 184. 136
 — Hyoscyami, Alkaloidbestimmung 140
 — Jaborandi Guadeloupe 65
 — Sennae Alexandrinae 80
 — — Tinnevely 80
 — Theae, Koffein-Bestimmung 144
 Folliculi Sennae 80
 Formaldehyd s. a. Formalin
 — Bestimmung, einfache 288
 — — Methode des Deutschen Arzneibuches 288
 — — des Methylalkohols im käuflichen 289. 290
 — — in der Milch 587
 — und Blaubolzfarbstoff, Kondensationsprodukt 417
 — Desinfektionsfähigkeit; in Lösungen 292
 — und Dextrin, Darstellung einer pulverisierbaren wasserlöslichen Verbindung 821
 — Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf wässrige Lösungen 291
 — — auf die diastatische Kraft des Malzes 641
 — Einwirkungsprodukte auf Menthol 875
 — Einwirkung auf die Milch 535
 — — Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid 291
 — Gehalt im Wein 651
 — in der Luft 676
 — käuflicher, 40 %iger 288
 — Kondensation mit Aceton 292
 — Nachweis 288
 — — in der Milch 586
 — — toxikologischer 692
 — Oxydation mit Superoxyden 291
 — Polymere 292. 293
 — und Silbernitrat, Wechselwirkung 290
 — Verhalten gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln 293
 Formaldehyd, Vorkommen in Verbrennungsprodukten 676
 — -Wismut-Eiweißverbindungen, Darstellung 423
 Formaldehyddesinfektion 292
 Formaldehydlösung zur Harn - Konservierung 478
 Formalin s. a. Formaldehyd
 — Desinfektionsfähigkeit in Lösungen 292
 — Einwirkung auf Lab 536
 — — — die Milch 535. 536
 — Verwendung zur Konservierung von Nahrungsmitteln 598
 Formalinverbandstoffe, Darstellung und Prüfung 475
 Formalinvergiftung 693
 Fruchthätherbildung bei der alkoholischen Gärung 659
 Fruchtmuse, Untersuchung und Beurteilung 619
 Fruchtsäfte 612
 — Bestimmung des Extraktgehaltes 614
 — Inversion von Saccharose durch saure Fr. 614
 — haltbare blanke, Herstellung 613
 — Mittel zur Herstellung und Verbesserung 619
 — Normen für die Beurteilung 613
 — Untersuchung und Beurteilung 614
 Fruchtsaft, Herstellung eines alkoholfreien Getränkes aus dems. 642
 Fruchtzucker, Darstellung 319
 Fructol 600
 Fructus Rhamni catharticae 80
 Früchte 612
 — Borsäure-Bestimmung 598
 Frugalin, Zusammensetzung 620
 Fruktose, Farbenreaktion 819
 — Saccharose und Glykose, Analyse des Gemisches 621
 Fuco! 87
 Fucus, Hydrolyse 87
 Fukugi 417
 Fungi 70
 Furevernsäure 79
 Furfurol im Feinsprit 659
 Furancouline 71
 Fuselöl aus Eiche!n, Zusammensetzung 659
 Fuselöle, Ursprung 282
 Futtermittel, Bestimmung des Sandgehalts 506
 Futterstoffe, Untersuchung der Rohfaser und der Kohlehydrate 513

G.

Gärung, Fruchthätherbildung bei ders.
659
Galalith 544
Galbanumsäure 148
Galenische Präparate der schweizerischen Pharmakopöe (IV) 447
— — Nachweis von Methylalkohol 448
— — — denaturiertem und minderwertigem Spiritus 447
Gallenfarbstoff, Bestimmung im Harn 486
Gallusgerbsäure, Bestimmung neben Gallussäure 845
— Wesen und Entstehung 844
Gallussäurederivate, Farbenreaktionen 844
Gallyltannoid, Wesen und Entstehung 844
Gandä 56
Gase, Einwirkung auf Pflanzen 1
— der Mineralquellen, Radioaktivität 674
Gasentwicklungsapparate 168. 164
Gaswasch- und Absorptionsapparat, neuer 164
Gebläsebrenner, neuer 160
Gebrauchsgegenstände 676
Gefrierpunktbestimmungsapparat für feste Kohlensäure 158
Gelatine 429
— Hydrolyse 424
— Löslichkeit in Weingeist 428
— zum pharmazeutischen Gebrauch 427
— Spaltung 480
— Vorkommen von Tetanussporen 429
Gelatinenserum 429
— Sterilisierung 429
Gelatose, Darstellung neutraler löslicher Silberverbindungen 480
Gelees, Nachweis von Benzoesäure 620
— Untersuchung und Beurteilung 619
Gemüse 594
Gentiana scabra 18
Gentianaceae 75
Genußmittel, wichtigste Handelsarten 1
Geraniaceae 75
Geraniöle, α -substituierte, Darstellung 866
Geranium, Pigment dess. 75
Geraniumöl 867
— Verfälschung 866
Gerbmaterien, Verfälschung 686
Gerbsäure, Kenntnis und Wertbestimmung 844

Gerbstoff, Bestimmungsmethoden 685
Gerbstoffe, Analyse 429
Gerbstoffrinde aus Saipan 89
Gerste, Bestimmung von Stärke 689
— Extraktbestimmung 688
Gerste von Madagaskar 602
Getränke, alkoholfreie gegorene 642
— alkoholische, Einfluß auf die Pepsinwirkung 435
— eiweißreiche 642
Getreide 601
— Bestimmung des Säuregrades 601
Getreidearten, harte, Zusammensetzung und Art ihres Klebers 602
Getreide-Nährmittel 591
Getreidekörner aus alten Gräberfunden 601
Gewürze 629
— Nachweis von Hanfsamen 629
— wichtigste Handelsorten 1
Gewürzpulver, Aufhellung der Gewebe 629
Gewürzsalz 600
Ghati 58
Gifte, Nachweis in verbrannten Leichen 690
— — pflanzlicher G. 698
Giftigkeit der Teerfarbstoffe 696
Giftigkeitsgrad ätherischer Öle und Riechstoffe 857
Gingergrasöl 867
Ginseng 17
— koreanischer 42
— mandchurischer 42
Gips, Löslichkeit in Kochsalzlösungen 241
— Untersuchung 240
Glasuren, Bleigehalt 687
Glechon spathulata 15
Gliadin, Bestimmung im Mehl 605. 606
Glühofen zur Fernhaltung der Flammengase 161
Glukuronsäure, Farbenreaktion 819
Glutenin, Bestimmung im Mehl 605. 606
Glycoeyamidin 816
Glycoeyamin 816
Glycyrrhiza glabra 18
Glykogen, Bestimmung 585
— Molekulargewicht 828
— reines 822
Glykolsäuren des Pyrogallols und seiner Alkyläther, Darstellung 884
Glykose, Oxydation im Blute 500
— Farbenreaktion 819
— Saccharose und Fruktose, Analyse des Gemisches 631
— Wert der Gärungsmethode für die Bestimmung 492
Glyzeride, neue 804

- Glycerin, Bestimmung 284
 — — in Fetten 567
 — — im Harn 487
 — — — Wein 645
 — Entstehung bei der alkoholischen Gärung 288
 — Esterifikation der Phosphorsäure durch dass. 284
 — Prüfung auf Eisen 284
 Glycerinometer 178
 Gold 267
 — flüssiges Hydrosol dess. 268
 — Nachweis in der Boraxperle 267
 — — mikrochemischer mittels kolloidaler Färbung der Seidenfaser 267
 Goldmelisse 78
 Goldschwefel, Bestimmung des freien Schwefels 228
 Gonocoea, Untersuchung 879
 Gordonia excoeca 146
 Gossypium herbaceum 18
 Gramineae 76
 Granula, fabrikmäßig hergestellte 464
 »Grossin« als Rahmverdickungsmittel 548
 Guajak, Oxydation durch Wasserstoff-superoxyd 151
 Guajakol, Oxydation durch Laktase 488
 Guajakolderivate, Resorptions- und Ausscheidungsverhältnisse 332
 Guajakolglyzerinäther, Resorptions- und Ausscheidungsverhältnisse 332
 Guajakolkarbonat, Resorptions- und Ausscheidungsverhältnisse 332
 Guajakolsulfosäure, Resorptions- und Ausscheidungsverhältnisse 332
 Guajakolzimtsäureäther, Resorptions- und Ausscheidungsverhältnisse 332
 Guajakreaktion 197
 — des Blutes 496
 Guajaksaponin 411
 Guanidinessigsäure 816
 β -Guanidinpropionsäure 815
 Guarana, Koffein-Bestimmung 144
 Gum Chicle 18
 Gummi 18
 — arabicum, Anwendung zu galenischen Präparaten 448
 — — Nachweis in Tragantpulver 109
 — — oxydierende Wirkung auf verschiedene Arzneimittel 88
 — -Ausscheidung, Ursache 16
 — von Mangifera indica 37
 — neues 57
 — pflanzliches, bakterieller Ursprung 821
 — Unterscheidung der Handelsorten 28
 Gummiharze, Wertbestimmung 25
 Gurania-Arten 18
 Gurain 440
 Gutta-percha, Bestimmung der Verunreinigungen 18
 — Blätter-G. 18
 — -Harze, Konstitution 19
 Gutta-perchasorten, Vorkommen von Zimtsäureestern 18
 Gutti 26
 Gymnema sylvestre 48
 Gymnemablätter 48
 Gymnemasäure 43
 Gymnogramma triangularis 69
 Gymnostachyum febrifugum 35
 Gynocardiaöl 571
 Gynocardin, ein neues Cyan erzeugendes Glykosid 412
- ## H.
- Haarfärbemittel, 1,2-Naphtylendiamin als solches 688
 — p-Phenylendiamin als Bestandteil 688
 Hackfleisch, Konservierung mit neutralem, schwelligsaurem Natrium 588
 Hämatin-Albumin, Finsens 591
 Hämatogen, Bestimmung des Häoglobineisweiß 426
 Hämoglobineisweiß im Hämatogen, Bestimmung 426
 Hämoglobingehalt des Blutes, Bestimmung mittels Polarisationskolorimeter 498
 — der Muskeln 566
 Härte, Bestimmung in Wässern 666. 667
 Hagebutte 119
 Halfa 18
 Haloid, Bestimmung neben Sulfid 210
 Halphensche Reaktion auf Baumwollensamenöl 569
 Hanföl 572
 Hanfsamen, Nachweis in Gewürzen 629
 Harn, Anwendung der Kapillaranalyse bei der Untersuchung 478
 — Anwesenheit von Nitraten 478
 — Ausführung der Diazoreaktion 481
 — Bestimmung der Acidität 478
 — — des Eiweiß 482. 484. 485. 492
 — — — Gallenfarbstoffe 486
 — — — Glycerins 487
 — — — der Harnsäure 493
 — — von Indol 494
 — — — Schwefel- und Phosphorsäure 506
 — — — Veronal 816
 — — — Zucker 490. 491. 492

- Harn, Bestimmung von Zucker und Eiweiß 490. 491
 — Ehrlichehe Diazoreaktion 482
 — Eiweißkörper dess. 483
 — neue Farbenreaktion 481
 — Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsbestimmung 478
 — Konservierung durch Formaldehydlösung 478
 — Kreatinin und Kreatin in dems. 487
 — Nachweis von Aminosäuren 480
 — — — Blut 481
 — — — Eiweiß 482. 484
 — — und Differenzierung der Kohlehydrate mittels Phosphorwolframsäure 486
 — — von Kryogenin 487
 — — — β -Naphtholschwefelsäure 488
 — — — Salicylsäureverbindungen u. Antifebrin 694
 — — — Urobilin 489
 — — — Zucker mittels glykogenarmer Hefe 492
 — Reaktion mit Resorcin 488
 — Vorkommen von Aminosäuren bei Gicht 480
 — Vortäuschung von Eiweiß bei der Ferrocyankaliumprobe 488
 — Zerstörung der organischen Substanz 479
 Harnanalyse, Kieselguhr als Klärungs- und Fällungsmittel 477
 Harneiß, spezifisches Gewicht 482
 Harneißstoffe, Bestimmungsmethode 485
 Harnsäure, Bestimmung im Harn 498
 Harnstoff, Bestimmung 498
 — Darstellung 815
 — Verwendung 815
 Harnuntersuchung, Vereinbarung 477
 Hartspiritus, Herstellung unter Verwendung von verseiftem Hammel- oder Hirschtalg 281
 Harz der *Calystegia Soldanella* 68
 — Nachweis in Leinölfirnis 574
 Harzbalsame, Löslichkeit 26
 Harze der Elemigruppe 50
 — Wertbestimmung 25
 Harzfuß 27
 Harzmäntel von *Sarcocaulon rigidum* 28
 Harzprodukte, Herkunft und Veränderlichkeit 25
 Harzsäuren 35
 Harztrübung des Bieres 686
 Haselnuß-Öl 582
 Hausschwamm im Bauholz, Beurteilung 689
 Hautentzündungen, durch Pflanzen verursachte 81
 Hazondramo 24
 Hefe 659
 — Anwendung bei der Broterzeugung 607
 — neue Art der chinesischen 72
 — Dauerpräparate 71
 — glykogenarme Herstellung und deren Anwendung zum Zuckernachweis im Harn 492
 — Lebensdauer 70
 — Peptonisierung von Pflanzeneiweiß durch dies. 424
 — des sparrigen Typus 659
 — Triebkraft 659
 Hefextrakt, Eiweiß-Abscheidung 590
 — Nachweis in Fleischextrakt 588
 — Xanthinkörper ders. 588
 Hefefett 660
 Hefekatalase 483
 Hefoxydase 483
 Hefepresssaft, Gärversuche 660
 Heftpflaster, Darstellung 450
 Heilmittel, dargestellt aus Karotten 149
 Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens 10
 — — — Deutsch-Ostafrikas 16
 Heilserum gegen Tuberkulose, Darstellung 440
 Heilserumbehandlung von Schlangenbissen 441
 Heliotropin, Darstellung von Protocatechualdehyd aus dems. 885
 Helium, Darstellung aus Radium 260
 Helmitol 862
 Herba *Polygoni avicularis* 110
 — *Tradescantiae erectae* 56
 Herniarin 54
 Heroinum hydrochloricum 401
 Hesperideen-Öle 867
 Hesperitin 417
 Heteropteris pauciflora 128
 — — Wurzel als Verfälschung der *Ipecacuanha* 84
 Heteropterin 86
 Hetol 846
 Hetralin, Charakteristik u. Prüfung 863
 Heufieber, Serumbehandlung 489
 Heufiebergift des Roggenpollens 76
 Hevea 24
 — -Arten, die auf dens. bisher beobachteten Pilze 74
 Hexonbasen, Vorkommen in den Knollen der Kartoffel und der Dahlie 31
 Himbeersaft, Beurteilung 617
 Himbeersirup, Beurteilung 615. 616. 617

Hirudin 158
 Histidin, Konstitution 808
 Holz, Umwandlung in vergärbaren Zucker 825
 Holzdestillationsrückstände, Methylalkohol-Bestimmung nach dem Jodidverfahren 378
 Holzgeistvergiftung 692
 Holzschliff, Nachweis 684
 Holzsubstanzen, Reaktionen 9
 Holzteer, Darstellung harzartiger Produkte 828
 Honig 620
 — Dextrine des Koniferen-H. 624
 Hülsenfrüchte, gefärbte 604
 Hundefenchelöl 365
 Hydrargyrum anilinicum, neues Quecksilbersalz zur Heilung der Syphilis 847
 — bichloratum, Löslichkeit 187
 — oxycyanatum 311
 Hydrastin, Bestimmung in Rhizoma Hydrastis 115
 Hydrastinin, Kondensation mit Ketonen 402
 — Konstitution 405
 Hydrastiscanadensis, Rhizom dess. 116
 Hydrastiswurzel, Hydrastin-Bestimmung 115
 Hydrazinsulfat, Reduktion von Alkaliodaten und -chloraten durch dass. 206
 Hydrazone und Ozone, gegenseitige Verdrängung der Hydrazinreste 849
 Hydrocellulose 825
 Hydrochinon im Birnbaum 118
 Hydroxylionen, Nachweis mittels Jod-Tannin-Reaktion 189
 Hypochlorite, Einwirkung a. Schwefelkohlenstoff 227
 Hyptis-Arten 14

I.

Ichthyol, Untersuchung 377
 Idealzerstäuber mit Verschuß im Flaschenhals 178
 Ignatiusbohnen, Alkaloidgehalt 84
 Indigo 18
 Indigopflanze, Fermentation 104
 Indikator, empfindlicher aus m-Toluidin 848
 Indikatoren 194
 — gemischte 392
 — Theorie 191
 Indol, kolorimetrische Bestimmung in Fäces und Harn 494
 Infusa 463
 Ingwer, Beurteilung 150
 Injektionspritze, verbesserte 177

Inulin 828
 — Molekulargewicht und Struktur 324
 — Wert für die Ernährung der Diabetiker 823
 Ipecacuanha, falsche 129
 — neue Verfälschung durch die Wurzel von *Heteropteris pauciflora* Juss. 84
 Ipecacuanhawurzel und ihre Verfälschungen 126
 — Verwechslung, neue 128
 Iridaceae 76
 Iris Kaempferi 77
 Irisblüte, japanische 77
 Isoborneol, Gewinnung 368
 — Kampher-Darstellung aus dems. 371
 Isocarieleminsäure 46
 Isocoleminsäure α u. β 47
 Isoformpulver 829
 Isokreatinin 315
 Isophysotigmin 407
 Isotacoleminsäure α u. β 49

J.

Jaborandialkaloide, physiologische Wirkungen 406
 Jalapenharz, brasilianisches 62
 Jalapenwurzel, Bestimmung des Harzgehaltes 62
 Jamaikasucker 622
 Jquirity-Samen 104
 Jod 199
 — Bestimmung in Jodvasogen und ähnlichen Präparaten 271
 — Bestimmung in organischen Verbindungen 200
 — Darstellung von reinem 204
 — Katgut 475
 — Nachweis in Mineralwässern 678
 — Reinigung und Bestimmung 205
 — Schwefel-Verbindungen v. Kohlenwasserstoffen 828
 — Tannin-Reaktion als empfindlicher Nachweis von Hydroxylionen 189
 — als Trinkwasserdesinficiens 670
 Jodeisenlebertran 463
 Jodgehalt, physiologischer, der tierischen und menschlichen Organe 495
 Jodide, Bestimmung neben Chloriden und Bromiden 202
 Jodkalium, Zerlegung durch Fette 305. 478
 Jodöle, trockene, pulverförmige, Darstellung 805
 Jodoform, elektrolytische Darstellung aus Aceton 278
 — Löslichkeit 187
 — Prüfung 275
 — Zersetzung 274. 275

Jodometrie 194

Jodpräparate, geschmacklose organische, Darstellung 305

Jodsäure bei Metalltitrationen 206

Jodterpin, Darstellung 888

Jodvasogen und ähnliche Präparate, Bestimmung des freien Jods 271

Jodzähl, Bestimmung in Fetten und fetten Ölen 565. 566

Johannisbeersaft, Prüfung 618

K.

Kachetiner Weine, Zusammensetzung 655

Käse 558

— Bestandteile des Emmenthaler K. 560

— Bestimmung des Fettgehaltes 509. 559. 560

— — — Wasser- u. Fettgehaltes 558
— — — der durch Proteolyse entstehenden Stoffe 560

— Blähungen im Edamer K. 560

— gefärbter 560

— aus pasteurisierter Milch 560

— Reifen 558

— Studien über den Reifungsprozeß 558

— Trennung der Stickstoffverbindungen 560

Käseindustrie in Portugal 560

Kaffee 626

— allgemeine Beobachtungen 626

— Einfluß auf die Pepsinwirkung 435

— Ersatzstoffe, Zusammensetzung 626

— Koffearin dess. 627

— Koffeingehalt des Kaffeeaufguß an K. 627

— häufige Verfälschung des gemahlenden 627

— Zusammensetzung 626

Kaffeebohne, Nachweis von Zucker 627

Kaffeeextrakt, Herstellung 628

Kaffee Frucht, Zusammensetzung der inneren Fruchtschale 627

Kajeputöle 370

Kakao 625

— Bestimmung der Xanthinbasen 625

Kakaobohne, Fettgehalt 625

Kakaobutter, neues Surrogat 572

Kakaoextrakt, Herstellung 628

Kakodylsäure und Arrhenal, Unterscheidungsmerkmale 276

— Verhalten im Marshschen Apparat 276

Kalilauge, alkoholische, Darstellung 286

Kaliseife, neutrale, Darstellung 464

Kalium 228

Kalium, Bestimmung in Böden und Aschen 284

— — gasometrische 288

— — kolorimetrische 285

— — in Mineralwässern 674

— — neue 235

— sulfogruajacolicum 832

Kaliumchlorat, Einwirkung von Salzsäure 286

Kaliumeisenarsenit, leichtlösliches 256

Kaliumjodid, Einwirkung von altem Filtrierpapier auf jodatfreies 205

Kaliumperkarbonat zur Gewinnung von Sauerstoff und Wasserstoffperoxydlösung 237

Kaliumpermanganatlösung, Ursbstanzen für Titerstellung 194

Kaliumsulfat, Gehalt in Süd- u. Süßweinen 649

Kalk - Zuckerlösung als Rahmverdickungsmittel 543

Kalkkolorimeter 162

Kalmus- und Wasserschieferlingrhizom, Unterscheidung 700

Kalodal zur subkutanen Eiweißernährung 591

Kalomelol 247

Kalomelolpuder 247

Kalomelolsalbe 247

Kamala, Aschengehalt der rohen 68

Kampfer, Entstehung und Verteilung im Kampferbaum 78

— Darstellung aus Isoborneol 371

— -Gewinnung 358

— künstlicher, Darstellung 371

Kampferöl, Vorkommen von Borneol 372

Kampfersäure, Synthese 371

Kamphen, chlorfreies festes, Darstellung 358

Kapillaranalyse, Anwendung bei Harnuntersuchungen 478

Kapok, Verwendung in der Medizin 145

Kappenflaschen, praktische, für Chloroform 177

Kappern-Rutin 53. 413

Karotten, Darstellung eines Heilmittels aus dens. 149

Kartoffel, Vorkommen von Hexonbasen 31

Kartoffelkonserven, Herstellung 596

Kartoffelstärke, Zusammensetzung 141

Kasein, Herstellung plastischer Massen aus dems. 543

— Hydrolyse 425. 426

— Pepsinalzsaurelöslichkeit 533

Kaseinpräparate, Darstellung 425

Kassieblütenöl, ätherisches, Untersuchung 372

- Kassiablütenöl, künstliches, Darstellung 372
 Kasterbohnenmehl, Nachweis im Weizenmehl 606
 Katalypse 481
 Katalysatoren 481
 Katchu, Wasser- und Extraktgehalt 4
 Kaurinsäure 36
 Kaurolsäure α u. β 36
 Kautschuk, Abbau des Para-K. durch Ozon 22
 — Bestimmung im Rohkautschuk 19
 — von Madagaskar, Qualität 23
 — — Neukaledonien 25
 — ostafrikanischer 23
 — neuere Untersuchungsmethoden 20
 — Wurzel-K. von Angola 23
 Kautschukkultur 24
 Kautschuksorten, sauerstoffhaltige 22
 — verschiedene 24
 — Wertbestimmung 21
 Kautschukwaren, Handelsanalyse 668
 Kawawurzel 110
 Kefir, darin vorkommende Milbenart 548
 Keithia villosa 15
 Kephalopin 445
 Keratinieren der Pillen 464
 Kesselspeisewässer, Abscheidungsprodukte 672
 Ketone, Kondensation mit Cotarnin und Hydrastinin 402
 — p-Nitrophenylhydrasinchlorhydrat als Reagens 850
 Kienöl, raffiniertes, Nachweis im Terpentinöl 382
 Kieselguhr als Klärungs- und Fällungsmittel in der Harnuntersuchung 477
 Kieselsäure, Nachweis 207. 227
 — Titration 207
 Kinase, Gegenwart in einigen Basidiomyceten 486
 Kindermilch, neuer Flaschenverschluß für dies. 179
 Kino, neues 105
 — Untersuchung 104
 Kippescher Apparat, verbesserte Form 163
 Kleber verschiedener Getreidearten und Beziehung zur gesamten Stickstoffsubstanz 601
 Kleberbrot für Diabetiker 609
 Kleiderstoffe, Nachweis von Blut in dens. 702
 Klettensamenöl 58
 Kobragift, gerinnungshemmende Wirkung dess. 154
 Koffearin 627
 Koffein, Gehalt des Kaffeeaufgusses an K. 627
 Kohlehydrate, Einwirkung der Oxydationsenzyme 452
 — in Futterstoffen, Untersuchung 513
 — lösliche, Bestimmung 510
 — Phosphorwolframsäure als Reagens 486
 — Untersuchung mittels Orcin-Eisenchloridreaktion 490
 Kohlenoxyd, Verhalten im Organismus 701
 Kohlenoxydvergiftung 701
 Kohlensäure, Bestimmung, elektrometrische 676
 — — im Flaschenbier 684
 — — schnelle und genaue volumetrische 226
 — — im Wasser 664
 — Einwirkung auf Magnesiumhydroxyd 242
 — Untersuchung flüssiger 226
 Kohlenstoff 226
 Kohlenwasserstoffe, Festmachen mittels natriumsilikathaltiger Natronseifen 270
 — Jod-Schwefel-Verbindungen von dens. 328
 Kokosfett, Margarine aus K. hergestellt 558
 — Nachweis in der Butter 549. 550. 551. 552
 — — Schweineschmalz 578
 Kokosnüsse, Nahrungsmittel aus dens. 593
 Kolaextrakt, Herstellung 628
 Kolierapparat, neuer 172
 Kollodiumwolle des D. A.-B. IV 325
 Kolloide, Theorie ders. 186
 Kolophonium, Bestandteile 84
 Kolorisator 492
 Komenaminsäure, Verhalten im tierischen Organismus 856
 Komensäure, Verhalten im tierischen Organismus 856
 Kondenswässer, Nachweis von Zucker 673
 Koniniumjodide, isomere 406
 Konserven 594
 — mit Heizvorrichtung 595
 Konservierung von Nahrungsmitteln mit Formalin 598
 — — Organteilen 690
 Konservierungsmittel 594
 — — französische 599
 — Nachweis im Fleisch 584
 Konservierungssalz, einfaches 599
 Konservierungssalze 599. 600
 Kopaivabalsam 25. 27
 — Beurteilung 60

Kopaivabalsam, Surinam-K. 50
 Kopal, neuer 104
 »Korall«, neuer Petroleum-Bunsen-
 brenner 160
 Kork, Ersatz 89
 Kork, präparierte flüchtige Flüssig-
 keiten 157
 Korksubstanz 118
 Kornrade, Giftigkeit 53
 Krabben und ähnliche Konserven, Be-
 urteilung 596
 Kreatin 814
 — im Harn 487
 Kreatinin im Harn 487
 Kreide, farbige 689
 Kreoline des Handels, Prüfung 467
 Kreosotal-Emulsionen 830
 Kresol, Trennung von m- u. p-Kr. 830
 Kresolseifenlösungen, Wertbestim-
 mung 466
 Kryogenin, Nachweis im Harn 487
 — Reaktionen 850. 851
 Kryptolapparate 162
 Ksopo 44
 Kuchenproben, im Innern grün ge-
 färbte 612
 Kühler, doppeltwirkender, Allihn'scher
 167
 — Gegenstromk. »Mürrle« 167
 — verbesserte Form 167
 Kühleraufsätze 166
 Kürbissamen-Öl 582
 Kumarin, Vorkommen und Nachweis
 in der Tonkabohne 108
 Kupfer 265
 — Bestimmung, volumetrische 265.
 266
 — Nachweis auf physiologischem
 Wege 514
 Kupfersulfat, Nachweis von Eisen 266
 — des Handels, Prüfung durch volu-
 metrische Kupferbestimmung 265
 — zur Wasserreinigung 671
 Kurkuma, Nachweis im Rhabarber-
 pulver 112
 — Zusammensetzung 150
 Kuromojiöl 878

L.

Lab, Einwirkung von Formalin auf
 dass. 586
 Labatia macrocarpa 11
 Labferment, Einfluß auf die Verdau-
 lichkeit des Milcheiweißes 538
 Labiatae 14. 78
 Lackmusfarbstoff 79
 Lactagol 592
 Lactine Gengaire 599

Lactuca virosa, mydriatisches Alkaloid
 ders. 59
 Lactuca-Arten 60
 Lactucol 60
 Lactucon 60
 Lävulose, Reaktionen 319
 Lagenaria vulgaris 11
 Laktase, Oxydation des Guajakols
 durch dies. 483
 Laktase 484
 Laktolase 484
 Laktose, Bestimmung in Milch 529
 Laktoserum, Untersuchung 526
 Laminaria, Hydrolyse 37
 Lampong-Pfeffer, Zusammensetzung
 631
 Landolphia Henriquesiana 28
 Lantana-Arten 15
 Laplacea subintegerrima 146
 Laricinolsäure 36
 Laricopininsäure 36
 Laricopinonsäure 36
 Larinolsäure α u. β 36
 Larixinsäure 38
 Laserpitium latifolium, Wurzel als
 Ersatz für Enzianwurzel 75
 Latex-Arten Siziliens 25
 Lauraceae 78
 Lavendelöl 378
 Lebertran und andere Fischöle 155.
 580
 — Prüfung 154. 155
 — Verfälschung mit japanischem Tran
 155
 Leche de Marima 24
 — — Pendare 24
 Lecithin-Agfa 308
 — Anwendungsform 308
 — Jodverbindungen 309
 — Konstitutionsformel 308
 — Lösungen in Öl 308
 Lecithine, aus Pflanzen darstellbare 308
 Ledum palustre, Stearopten des äther.
 Öles 378
 Leichen, Nachweis von Arsen in der
 Asche 699
 — — — Giften in den Rückständen
 verbrannter L. 690
 Leim, Oxydation durch Permanganat
 480
 Leinöl, Bestimmung der unverseif-
 baren Stoffe 573
 — Untersuchung 573
 Leinölfirnis, Nachweis von Harz und
 Tran 574
 Leonitis nepetaefolia 15
 Leonurus sibiricus L. 15
 Leucas martinicensis 15
 Leucin, Isomeres dess. 302

- Leukocytose, makroskopischer Nachweis** 500
Lévrargyre 426
Levure de bière 71
Levurinoze 71
Lichen islandicus, Eisengehalt 80
Lichenes 79
Lichttaußbaum, Zusammensetzung des Samens 67
Liliaceae 80
Limettin 869
Limonaden, Mittel zur Herstellung und Verbesserung 619
Linimentum ammoniatum, Bereitung 462
 — — **camphoratum** 462
Lippia-Arten 15
Liquidambaraceae 81
Liquor Aluminici acetici, haltbarer, Darstellung 286
 — — — **Haltbarmachung** 286
 — **Cresoli saponatus, Desinfektionskraft** 466
 — — — **Prüfung** 466
 — **Ferri albuminati, Darstellung** 421
 — — **et Mangani peptonati, Darstellung** 421
 — — **oxydati dialysati, Darstellung** 253
 — — **sesquichlorati, Prüfung** 254
 — **sulfurici oxydati, Prüfung** 254
 — **Formaldehydi saponatus, Darstellung** 467
 — **Natrii arsenicici** 232
 — — **hypochlorosi** 231
 — — **silicici, Prüfung auf freies Alkali** 234
Lithium agaricinicum 409
Literkolben, neuer 174
Lobelia-Öl 582
Löslichkeit einiger wichtiger pharmaceutischer Präparate 186
Loganiaceae 82
Lohgerberei-Abwässer 678
Lorbeerblättröl, ätherisches, Zusammensetzung 373
Lorbeerwachs, Zusammensetzung 681
Loretin, Beziehung zu den Verbindungen 475
Lucuma-Arten 11
Luffa acutangula 12
 — **aegyptiaca** 12
 — **operculata Cogn.** 12
Luffanin 12
Luft 675
 — **Bestimmung des Staubgehaltes** 675
 — **flüssige, Verwendung in der Toxikologie** 690
 — **Formaldehydgehalt** 676
Lunacridin 132
Lunacrin 131
Lunasia costulata 131
Lunasin 132
Lunin 132
Lupeol aus der Rinde von Roucheria Griffithiana 67
Lupine, perennierende, Alkaloide ders. 406
Lupinensamen, Entbitterung 106
Lupinidin 407
Lupinus luteus, Argininbildung in den Keimpflanzen 105
Lungenentzündung, Serum gegen dies. 439
Lycopodiaceae 84
Lycopodium, künstliches 84
Lympha, Bereitung mit Chloroform 438
Lysin 424
Lysolanalyse 466

M

- Maocilin** 630
Macispulver, Nachweis von Bombay-Macis 639
Maesa pirifolia 98
Mageninhalt, Titration bei Anwendung verschiedener Indikatoren 501
Magensaft, Nachweis von Blut 495
 — **Untersuchung** 500
Magnesium 241
Magnesiumamalgam als Reduktionsmittel 245
Magnesiumhydroxyd, Einwirkung der Kohlensäure auf dass. 242
Magnesiumkarbonat, Löslichkeit 243
Magnesiumsuperoxyd 242
 — **Darstellung auf elektrolytischem Wege** 242
Magneteisenstein, Bildung beim Erhitzen von Eisen im Kohlensäurestrome 258
Magnoliaceae 84
Mahl- u. Backversuche, vergleichende 604
Mais, Prüfung auf Verdorbenheit 602
Maismehl, Nachweis im Brot 606
Majoranöl 363
Makrobion 592
Malagaweine 654
Malophile 599
Malpighiaceae 84
Maltol 38
Maltose, Hydrolyse 511
 — **Reaktion, neue** 321
Malz-Analyse 639
 — **Bestimmung der Mürbigkeit** 639
 — — **von Stärke** 639

- Malz, Bestimmung des Zuckers** 640
 — Darstellung eines diastasereichen Produktes aus Grünmalz 641
 — Einwirkung des Formaldehyds auf die diastatische Kraft 641
 — Probesude aus eiweisärmeren und -reicheren Malzproben 640
 — Verunreinigung mit Arsen 697
 — Wassergehalt 639
Malzextrakt, diastasereiches, Herstellung 459
 — Zuckerarten 640
Malzextraktseife 465
Malzwürze, Herstellung eines alkoholfreien Getränkes aus ders. 642
Mancopalensäure 36
Mancopalinsäure 36
Mancopalisäure α u. β 36
Mandelföl und verwandte Öle, Unterscheidung 574
Mangan 256
 — Bestimmung, elektrolytische 256
 — — im Trinkwasser 668
 — und Eisen, Trennung, Acetatverfahren 257
 — als metallisches Ferment 256
 — — Verunreinigung des Zinksulfats 245
Manganalbuminat 422
Manganlösung, Selbstreinigung eisenhaltiger 257
Mangifera indica, Gummi aus ders. 37
Mannan, Vorkommen 33
Maretin, Wirkung 848
Margarine 544
 — Ammoniakverbindungen enthaltende 558
 — Bräunung und Schäumen beim Braten 556
 — Fleckigwerden 558
 — Haltbarkeit 555
 — Kennzeichnung 556
 — ausschließlich aus Kokosfett hergestellt 558
 — Nachweis geringer Eimengen 557
 — physikalische Konstanten 557
 — Schätzung des Sesamölgehaltes 557
Margarinesätze, Zusammensetzung 558
Marmeladen, Herstellung und Beurteilung 619
 — Nachweis von Benzoesäure 620
 — Untersuchung 619
Marmeladenindustrie 619
Marrypianthes hypnoides 14
Maßanalyse, Apparate für dies. 194
Masticinsäure α u. β 45
Masticolesäure 46
Masticonsäure α u. β 46
Masticoresen α u. β 46
Mastix 45
Matabele-Bier 641
Maticokampfer 874
Matéextrakt, Herstellung 628
Matico-Öl 874
Matrin, physiologische Wirkung 108
Maxima-Thermometer mit Celluloidtäfeln 158
May-Öl 864
Medizinalepflanzen, Erhaltung und Anbau 1
Medizinglas, Alkalität dess. 186
Mehl 601
 — Bestimmung der Backfähigkeit 605
 — — des Gliadins und Glutenins 605.
 606
 — — Säuregrades 601
 — für Diabetiker 607
 — Fettstoffe und Acidität 604
 — Nachweis von Roggentrespe 607
 — — Taumelloh 607
Mehlsäuren 608
Mehlteiggärung 608
Mekonsäure, Verhalten im tierischen Organismus 356
Melancium campestre Nand. 13
Melanthaceae 86
Melia Azedarach, fettes Öl 87
 — — Verwendung 88
Meliaceae 87
Melothria-Arten 13
Melpom, Zusammensetzung 620
Menabea venenata 44
Menschenfett 306
Mentha citrata, äther. Öl 874
 — javanica, äther. Öl 874
 — piperita 15
Menthol, Einwirkungsprodukte von Formaldehyd 875
 — Löslichkeit 187
Mercuriacetat, Verhalten gegenüber Terpenen 357
Mesophaerum spicatum, äther. Öl 870
Mesua ferrea 56
Metalloxyde, Reduktion im Wasserstoffstrom 187
Metalltitrationen mittels Jodsäure 206
Methan- und Wasserstoffgärung der Cellulose, Trennung 324
Metaphenylendiamin als Antidiarrhikum 351
Methon 655
Methoxylbestimmungssapparat 168
Methylalkohol, Bestimmung im käuflichen Formaldehyd 289
 — — bei Gegenwart von Äthylalkohol 278
 — — Jodidverfahren 278

- Methylalcohol, Nachweis in galenischen Präparaten 448
 Methylarsen 276
 Methylarsinsaures Quecksilber 277
 Methylenhippursäure, Darstellung 333
 Methylen-m-nitrohippursäure, Darstellung 333
 Methylenzitronensäure 352
 — Darstellung 300
 Meyers Blood Purifier 61
 Milbenart, im Kefir vorkommende 543
 Milch 515
 — Abnahme des Zitronensäuregehaltes beim Kochen 531
 — Abtötung der Tuberkelbasillen durch Erhitzen 516
 — Alkohol als Reagens auf saure M. 520
 — Begutachtung 522
 — nach Behring mit Formalin behandelte 535
 — Bestimmung des Fettgehaltes 522. 523. 524. 525
 — — — nach Gottlieb-Röse 522
 — — — mittels des Laktoskops von Paasch und Larsen, Petersen in Horsens 522
 — — von Formaldehyd 537
 — — der durch Proteolyse entstehenden Stoffe 560
 — — von Saccharose, Laktose u. s. w. 529
 — biologische und biochemische Studien 533
 — Darstellung eines dem Fleischextrakt ähnlichen Genußmittels aus ders. 543
 — — konsentrierten Nahrungsmittels aus ders. 542
 — Dauermilchpräparate 541
 — dicke, Fettbestimmung 509
 — Fähigkeit Methylenblau zu reduzieren 534
 — Einfluß auf die Gerinnung 521
 — Einwirkung von Formalin auf dies. 535. 536
 — — des Kochens auf die Eiweißstoffe 531
 — Eiweißhülle der Fettkügelchen 531. 533
 — elektrischer Widerstand ders. 528
 — Enzyme, proteolytische 534
 — Formel zur Berechnung der Trockensubstanz aus spezifischem Gewicht und Fett 526
 — gelabte als Säuglingsnahrung 515
 — gefrorene, Zusammensetzung 539
 — Gerinnung 520
 — Gewinnung von löslichem Eiweiß aus ders. 543
 — Milch, halt- und kochbare Trinkmilch, Herstellung aus Magermilch und Eigelb 543
 — Herstellung einer der Frauenmilch ähnlichen, Säuglingsnahrung aus ders. 539
 — humanisierte 539
 — keimtötende Kraft ders. 533
 — kondensierte 541
 — Konservierung 534. 537
 — — mittels Formalin 534
 — — durch Wasserstoffsuperoxyd 537
 — Kontrolle der pasteurisierten und gekochten 517
 — — — Zusammensetzung mittels der viskosimetrischen Methode 523
 — von kranken Tieren, Erkennung nach der Ripperschen Methode 527
 — Kryoskopie 528
 — Nachweis von Formaldehyd 536
 — — in Milchbrötchen 606
 — in Nord-England, Zusammensetzung 519
 — oxydierendes Ferment ders. 534
 — Pasteurisierung 516
 — pasteurisierte, Keimgehalt 517
 — Peptinsalzsäurelöslichkeit 533
 — Proteide des Serums 533
 — refraktometrische Untersuchung 527
 — rohe, sterile, Herstellung 537
 — als Säuglingsnahrung 515
 — Schmutzgehaltbestimmung 526. 527
 — Schwankungen der Mineralbestandteile während der Laktationsperiode 528
 — — bei Weidewechsel etc. 519
 — spontane Gerinnung ders. 521
 — Sterilisation ders. 538
 — — neue Methode 538
 — Trennung der Stickstoffverbindungen 560
 — Trocknung und Konservierung 541
 — Übergang von Heilmitteln in dies. 518
 — — — Nahrungsfett in dies. 518
 — — — Riech- und Farbstoffen in dies. 519
 — Unterscheidung roher von gekochter 517
 — Untersuchung, refraktometrische 527
 — vergleichende Untersuchungen über den Gehalt an eiweiß- und stärke-lösenden Enzymen 534
 — Veränderungen beim Sauerwerden 521
 — Verfälschung 525

- Milch-Verkehr, gesundheitliche Überwachung** 515
 — Vorgänge bei der Zersetzung und Gerinnung 520
 — Wirkung höherer Temperaturen auf die Tuberkelbazillen 516
 — Zitronensäurebestimmung 580
 — Zuckerbestimmung, kolorimetrische 528
 — Zusammensetzung 519
 — Zusatz von Natrium citricum 581
Milchbröthen, Milch-Nachweis 608
Milcheiweiß, Einfluß des Labfermentes auf die Verdaulichkeit 538
Milchextrakt, dem Fleischextrakt ähnliches, Darstellung 590
Milchfleischextrakt 590
Milchkonserve, trockne, Darstellung 541
Milchkügelchen, Untersuchungen ihrer Serumbüllen 582
Milchmalzextrakt 592
Milchproduktion, Einfluß des Nahrungsfettes und einiger Futterbestandteile 519
Milchpulver 542
Milchrahm mit Tuberkelbazillen 588
Milchsäure der freiwilligen Milchsäuerung 297
Milchschokoladen, Milchgehalt 625
Milchserum, Untersuchung mit dem Zeißschen Eintauch-Refraktometer 526
Milchsterilisator 179
Milchzucker, Herstellung 820
 — Reaktion, neue 321
Milchzuckerhefe, Enzyme ders. 484
Milzbrandserum und seine praktische Anwendung 439
Mimosaceae 88
Mimosa-Arten 10
Mineralien, Radioaktivität 674
Mineralöl, Nachweis in Fettölen 681
 — Nachweis im Terpentinöl 883
Mineralöle, Geruchlosmachung 327
Mineralquellen, Radioaktivität der Gase ders. 674
Mineralwässer 678
 — Bestimmung von Kalium 674
 — Beurteilung 678
 — kolloidaler Zustand der Metalle 674
 — Nachweis von Brom und Jod 678
 — natürliche Oxydationen ders. und therapeutische Wirkung 674
 — Radioaktivität 674
 — ungarische 675
Mischmaschinen 181
Mitin, neue Salbengrundlage 478
Mocharas 8
Mohnöl, Untersuchung 575
 — Verfälschung 575
Molekulargewichtsbestimmung, mikroskopische Methode 168
Molkerei-Abwässer 673
Molybdän 258
Momordica Charantia L. 12
Momordicin 18
Monarda citriodora, äther. Öl 876
 — didyma 78
 — fistulosa, Oxydation ders. 484
Monilia candida, Enzyme ders. 484
Monodora Myristica, Bestandteile der Samen 88
Montanin, ein neues Desinfektionsmittel 208
Morphin 898
 — Reaktionen 897, 898
Morphinhydrochlorid, Nachweis von Chinin und Narkotin 899
Morphium, Bestimmung im Opium 98, 99, 100
Moschus, künstlicher 387
 — — Löslichkeit in Alkohol 886
Most, Ameisensäure zur Konservierung dess. 651
 — Einfluß des Stickstoffgehaltes 648
Moststatistik 648
Mumien, biologische Untersuchung mittels der Präzipitinreaktion 704
Muskeln, Hämoglobingehalt 586
Mutterkorn, Bekämpfung 78
 — -Präparate, Bedeutung für die Geburtshilfe 74
Myrica cerifera 681
Myricetia 417
Myrrha, Wasser- und Extraktgehalt 4
Myrsinaceae 93
Myrtaceae 89
Myrthenwachs, Zusammensetzung 681

N.

- Nährkefir** 548
Nährmittel aus Kokosnüssen 598
Nährpräparat aus Blut 598
Nährpräparate 588
 — Ausgangsstoffe, Beschaffenheit und Zusammensetzung 590
Nährstoff Heyden, Stickstoff-Assimilierung 598
Nahrungsmittel, Cellulosebestimmung 512
 — Konservierung mittels Formalin 598
 — konzentriertes, Darstellung aus der Milch 542
 — Nachweis von Borsäure 597
 — organisch-gebundene schweflige Säure in dens. 506

- Nahrungsmittel, Schwefel- und Phosphorsäure, Bestimmung 506
 — Prüfung auf Teerfarbstoffe und Salicylsäure 515
 — Zinnbestimmung 515
 Nahrungs- und Genußmittel, Verhalten der schwefligen Säure und Wirkung 506
 Nan-ta-Yok 81
 Naphthalinharn, Reaktion 487
 Naphthalinkampfer des Handels, Untersuchung 370
 Naphthol, Löslichkeit 187
 β -Naphtholschwefelsäure, Nachweis im Harn 488
 1. 2. Naphthylendiamin als Haarfärbemittel 683
 Narcein, Farbenreaktion 389
 Narkotin, Nachweis im Morphinhydrochlorid 399
 National 599
 Natrium 228
 — agaricinicum 409
 — bicarbonicum, Nachweis von Karbonat 283
 — citricum, Zusatz zur Kuhmilch 581
 — sulfobenzoicum 841
 — überkohlen-saures, Darstellung 284
 Natriumbromid, Löslichkeit in Wein-geist 281
 Natriumferrisulfat 255
 Natriumhydroxyd, Einwirkung auf Chloralhydrat 294
 Natriumkarbonat, Nachweis im Bikarbonat 238
 Natriumoxyd, Darstellung 229
 Natriumperoxyd in der organischen Analyse 280
 — Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Verbindungen mittels dess. 200
 — bei der Schwefel-Bestimmung 280
 — zur Bestimmung von organischem Stickstoff 281. 508
 Natriumphosphat, Prüfung auf Schwefelsäure 282
 Natriumsulfid als Indikator beim Titrieren mit Fehlingscher Lösung 490
 Natriumthiosulfat, Zersetzung durch Hitze 231
 Nebennierenextrakt, Lösungen dess. 445
 Nektar 655
 Nephelometer 505
 Neumianth 161
 Neurin, physiologische Wirkung 308
 Neuronal 301
 Neurotropin 352
 Nicotin, Bestimmung in Tabaksaugen oder Nicotinsalzlösungen 403
 — Löslichkeit im Wasser 403
 Nicotingehalt des fermentierten Tabaks 143
 — Verminderung in gebrauchsfertigen Tabakfabrikaten 144
 Nilblaubase 417
 Nirvanin und Quecksilbercyanid, neue kristallinische Verbindung 343
 Nitrat, labiles der Cellulose 326
 Nitrate, Nachweis neben Nitriten 214
 Nitratgehalt der Bebenbestandteile 649
 Nitrite, Toxikologie 693
 Nitrite der Alkali- und Erdalkalimetalle 214
 — Anwesenheit im Harn und ihre Bedeutung für die qualitative und quantitative Harnuntersuchung 478
 — Nachweis durch Antipyrin 353
 — — von Nitraten 214
 Nitrocellulose aus Fliedermark 326
 Nitrocytolin 404
 p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat 350
 Normalflüssigkeiten 193
 Nova 600
 Nukleinbasen, Bestimmung im Saft von Beta vulgaris 55
 Nukleoproteide der Bakterien, Wirkung des Quecksilberchlorids 423
 Nutrose, Stickstoff-Assimilierung 593
 Nutzpflanzen der Sahara 18
 O.
 Obstarten, Zusammensetzung 612
 Obstdauerwaren, Beziehungen der Pektinstoffe zu dens. 612
 Ochocoo gabonensis 92
 Ochocoo-Nüsse 92
 Ocimum-Arten 14
 Öl, äther., von Ambrosia artemisiacifolia L. 361
 — — — Amorpha fruticosa 361
 — — — Artemisia herba alba 362
 — — — Calamintha Nepeta 363
 — — — Cinnamomum Loureirii 385
 — — der sibirischen Edeltanne 360
 — — von Eucalyptus Globalus 365
 — — Eupatorium Capillifolium, Hundefenchelöl 365
 — — — Erythroxylon Monogynum 364
 — — der sibirischen Fichte 371
 — — — Geraniumpflanze 366
 — — von Hyptis spicata (Poit.) Brig 370
 — — — Ledum palustre, Stearopten 373
 — — — Mentha citrata 374

- Öl, äther., der *Monarda citriodora* 376
 — — des Orangenbaumes, Produktion während der Vegetation 368
 — — aus Paraguaytee 376
 — — Schierlingkraut und Schierlingssamen 380
 — — von *Tanacetum boreale* 381
 — — *Umbellularia californica* 384
 — — Verteilung in der Orangenblüte 368
 Öl, fettes, von *Aspidium spinulosum* 68
 — — aus *Carthamus tinctorius* 59
 — — von *Melia Azedarach* L. 87
 Öle 563
 — Behandlung für Speisezwecke 568
 — beim Braten schäumende, Behandlung 568
 — Farbenreaktionen 563
 — Halogenabsorption 566
 — wichtigste Handelssorten ätherischer 1
 — Jodzahl-Bestimmung 565. 566
 — Kottorfersche Verseifungszahl 564
 — leicht und haltbar emulgierende wasserlösliche, Herstellung 567
 — Thermoleometer zum Nachweis von Fälschungen 563
 — seltene, trocknende 580
 — Unverseifbares ders. 566
 — ätherische 367
 — — Aldehyd-Bestimmung 360
 — — Citral-Bestimmung 369. 360
 — — der Citrus-Reihe 367
 — — Giftigkeitsgrad 367
 — — wichtigste Handelsorten 1
 — — und verwandter Körper, Wirkung auf die Pflanzen 367
 Ölhars der Schale von Citrusfrüchten 369
 Ölkuchen, Untersuchung 568
 Ölquellen, Radioaktivität 674
 Ölsamen, Untersuchung 568
 Onaenthine 599
 Oenostérilisateur 599
 OH-Gruppe, charakteristische Farb-Reaktion für dies. 190
 Oil of Nikkei 385
 Olan 271
 Oleum *Arachidis*, Nachweis 571
 — *betulinum empyreumaticum* 81
 — *Eucalypti amygdalinae* und *Ol. Eucalypti Globuli*, Unterscheidung 365
 — *Foeniculi*, Aufbewahrung 361
 — *Geranii* 366. 367
 — — Verfälschung 366
 — *Lavandulae* 373
 — *Menthae javanicae* 374
 — — *piperitae*, Verfälschung 375
 Oleum *Menthae piperitae*, Wertbestimmung 374
 — *phosphoratum* 463
 — *Pini silvestris* 378
 — — *Strobi* 378
 — *Rusci* (*Brusci*) 81
 — *Ricini* in Pulverform 463
 — *Rosae*, Analyse 378
 — — Nachweis von Verfälschungen durch die Hüblsche Jodzahl 378
 — *Salviae* 378
 — *Santali ostindici* 379
 — *Serpylli* 380
 — *Sinapis*, Bestimmung 312. 313
 — *Spicae*, verfälschtes 381
 — *Terebinthinae*, durch trockene Destillation erhaltenes 381
 — — Nachweis von raffiniertem Kienöl 382
 Olivacearsäure 79
 Olivacein 79
 Oliven, Aufbewahrung 576
 Olivenkernöl 577
 Olivenöl 572
 Olivenöle von Algier, Zusammensetzung und Eigenschaften 576
 — tunesische 576
 Olivenpreßrückstände, Bestimmung des Ölgehalts 577
 Ophiobolus *Heveae* 75
 Opium 18
 — Analyse eines französischen 101
 — Bestimmung des Codeins 102
 — deutsches 96
 — Gewinnung in Deutschland 97
 — Heimat, Kultur, Ernte u. s. w. 97. 98
 — Morphinbestimmung 98. 99. 100
 — persisches 101
 — Untersuchung 99
 — Wasser- und Extraktgehalt 3
 Opiumbasen 398
 Opoponaxöl 376
 Opuntia-Früchte 50
 Orangenblüte, Verteilung des ätherischen Öles 368
 Orchideaceae 93
 Orcin-Eisenchloridreaktion zur Untersuchung von Kohlehydraten und Eiweißkörpern 420
 — Vorkommen in Orseille-Flechten 80
 Oregonbalsam 34
 Orites *exelsa*, Vorkommen von Aluminiumsuccinat 113
 Orlean-Reaktion 555
 Orseille-Flechten, Vorkommen von Orcin 80
 Orthoformbehandlungen, Vergiftungserscheinungen 343
 Orysol 599

Oasone und Hydrazone, gegenseitige
Verdrängung der Hydrazinreste 849
Osmium 269
Osmiumschwärzung, chemische und
biologische Bedeutung 269
Otarampa 28
Oxalate, Zersetzung durch Wärme 397
Oxalsäure, Verwendung bei Aschen-
bestimmungen 622
Oxydasen, Bestimmung im Blute 499
— chemische Natur 432
— der Monardapflanze 434
— natürliche der Mineralwässer 674
Oxyhydrochinin, Darstellung 896
Oxymethylantrachinone in Abführ-
drogen 30
Ozon 197
— Einwirkung auf Wasserstoff 198
— Wirkungsweise bei der Oxydation
198
— zur Trinkwasserreinigung 670

P.

Palabieninsäure 86
Palabietinsäure α u. β 86
Palabietinsäure 36
Palaquium oblongifolium, Samen 188
Palmae 94
Palmiscol 838
Pangiaceae 95
Pankreon 436
Papayaceae 108
Papaveraceae 96
Papaverin 402
Papier, Gehalt an verholzten Fasern
684
— Nachweis von Holzschliff 684
Papilionaceae 104
Paprika, Sand- und Aschengehalt 630
Paraform, Einwirkung von Chlor-
wasserstoff auf dass. 291
Paraformaldehyd, Bestimmung, ein-
fache 289
— Löslichkeit in Wasser 292
Paranglin 446
Paraguaytee, äther. Öl 376
Parajodanisolum mixtum 329
Paraxanthin, Darstellung von 8-Amino-
derivate dess. 314
Parmelia cetrata 79
— olivacea 79
— saxatilis 79
Parodiella melioides 75
Passifloraceae 109
Patchouliöl, Verfälschung 377
— Zusammensetzung 376
Pektinstoffe, Beziehungen zu den Obst-
dauerwaren 612
Peltodon radicans 14

Pepsin 435
— Einfluß verschiedener Substanzen
auf die P.-Wirkung 435
— Prüfung 435
— Wirkung 435
Pepsinsalzsäurelöslichkeit der Milch
und der Kaseine 583
Pepsinverdauung 435
Pepton, Vorkommen in Pflanzensamen
424
Peptonisierung von Pflanzeneiweiß
mittels Hefe 424
Peptonsalze, halogenwasserstoffsäure,
Darstellung 424
Perborax und die Einwirkung von
Borsäure auf Alkaliperoxyde 229
Pergamentpapier, borsäurehaltiges 555
Perianthopodin 14
Perianthopodus-Arten 14
Perkolationsverfahren der französi-
schen Pharmakopöe 448
Perla, neue Pillenmaschine 182
Permanganatlösungen, Haltbarkeit 257
Perubalsam 106
— Bestandteile des weißen 107
— künstlicher 107
— und Vaseline, Unverträglichkeit 474
Persulfate, Wirkung auf Quecksilber
250
Pestserum 440
Petersilienapil, Konstitution 377
Petraeeae subserrata 15
Petroleumbunsenbrenner »Korall« 160
Petroleumgebläse »Neumianth« 161
Petroleumkohlenwasserstoffe, Um-
wandlung in die entsprechenden
Alkohole und Fettsäuren 270
Petroleumspirit, Entfernung des Ge-
ruches 270
Petrosulfol, Untersuchung 277
Pfeffer 110
— Beurteilung 630
— aus Murcia, Analyse 631
— Zusammensetzung des schwarzen
Acheen- und Lampong-Pf. 631
Pfefferminzblätter und Baldrianwurzel,
Destillat aus dens. 449
Pfefferminzöl, Verfälschung 375
— Wertbestimmung 374
Pfefferöl 377
Pfefferpulver, verfälschtes, weißes 630
Pfeilgifte aus Deutsch-Ostafrika 32
Pferdefleisch, Nachweis in Wurstwaren
586
Pflanzen, Einwirkung von Gasen 1
— Säureausscheidung der Wurzeln 9
— Vorkommen von Pepton in den
Samen 424
— — — Saccharose 6

- Pflanzen, Vorkommen von Salicylsäure 6
 — Wirkung ätherischer Öle und verwandter Körper auf dies. 857
 Pflanzeneiweiß, Peptonisierung mittels Hefe 424
 Pflanzensamen mit fettsäurespaltenden Fermenten 432
 Pflaster, keimfrei? 450
 — narkotische, Wertbestimmung 450
 Pharmakopöe, französische, Perkolaionsverfahren ders. 448
 Pharmakopöe (ed. IV) schweizerische, galenische Präparate 447
 Phaseolus lunatus 108
 Phellandral 365
 Phenacetin und Acetanilid, Unterscheidung 348
 — Löslichkeit 187
 — Reaktion 349
 Phenazonum, Löslichkeit 187
 p-Phenetidin, pharmakologische Bedeutung dessen Äthylsulfonderivate 349
 Phenokoll, Nachweis 694
 Phenol, Bestimmung, volumetrische 328
 Phenolalkalisalze, Darstellung kristallisierter Doppelverbindungen mit Phenolen 329
 Phenole des Steinkohlenteers, Trennung von den Neutralölen 328
 Phenolphthalein, Konstitution 347
 Phenolsulfosäuren, Darstellung ihrer Verbindungen mit aromatischen Amidokarbonsäureestern 341
 p-Phenylendiamin als Bestandteil in Haarfärbemitteln 688
 Phloraspin 412
 Phloroglucintrimethyläther, Einwirkung von Salpetersäure 384
 Phosphor 216
 — Bestimmung im Phosphoröl und ähnlichen Präparaten 216
 — — im Protulin 424
 — Einwirkung auf Terpentinöl 216
 — Nachweis 691
 Phosphormolybdänsäure, Blaufärbung 268
 Phosphorige Säure 217
 Phosphoröl, Phosphor-Bestimmung 216
 Phosphorsäure, Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat 217
 — — in Nahrungsmitteln, Fäces und Urin 506
 — — im Wasser 666
 — — — Wein 645
 — Esterifikation durch Glycerin 264
 — Gehalt im Wein 647
 Phosphorsäureanhydrid, Einwirkung des Formaldehyds auf dass. 291
 Phosphorverbindung, assimilierbare organische, Gewinnung aus pflanzlichen Nahrungsstoffen 393
 Phosphorvergiftung, Entstehung 691
 Phosphorwolframsäure als Reagens auf Kohlehydrate im Harn 486
 Phyllachora Huberti 74
 Phytosterinacetatprobe zum Nachweis von Butterfälschungen 551
 Picea sitchensis 84
 Piceapimarinsäure 86
 Piceapimarolsäure α u. β 36
 Piceapimarsäure 86
 Picipimarinsäure 86
 Picipimarolsäure α u. β 36
 Pikrinsäurevergiftung 694
 Pillen, keratinisierte 464
 — — Komprimiermaschine »Doppel-
 presser« 182
 — Maschine zum Bedrucken 183
 Pillenmaschine »Perla« 182
 Pilocarpus mikrophyllus 66
 — racemosus 65
 Pilokarpin und Chinin, Darstellung einer leicht löslichen Verbindung 396
 — Farbenreaktionen 406
 Pilze, auf den Hevea-Arten beobachtete 74
 — Vorkommen von Amide spaltenden Enzymen 482
 — Zusammensetzung 70
 Pilzvergiftung 700
 Pimarinsäure 86
 Pimarolsäure α u. β 86
 Pimarsäure 86
 Pimentöl 377
 Piper methysticum 110
 Piperaceae 110
 Pipette, neue Voll- und Mess-P. 175
 Pithecolobium dulce 89
 »Plan« neues Butyrometer 524
 Platin 268
 — Bestimmung, volumetrische und gravimetrische 269
 — Flüchtigkeit 268
 — Nachweis in der Boraxperle 267
 Platingruppe, kolloidale Metalle ders. 269
 Platintiegel, Haltbarkeit 269
 Podophyllum peltatum 44
 Pökelsalz, Wittenberger 600
 Polarisationskolorimeter zur Bestimmung des Hämoglobingehaltes des Blutes 498
 Polychloral, Darstellung 295
 Polygonaceae 110

Pomaceae 113
 Pompona-Vanille 94
 Populin, Darstellung 412
 Porin 79
 Porina glomerata 79
 Porinin 79
 Porininsäure 79
 Porzellankruken, Bleigehalt der Glasur 687
 Porzellanschalen, Bleigehalt der Glasur 687
 Poudre conservatrice 509
 — de lait complet Klaus 542
 Préservatif 509
 Preßhefe, Nachweis von Bierhefe 660
 — des sparrigen Typus 659
 Preto 24
 Primelkrankheit 81
 Primeln, Giftigkeit 113
 Primulaceae 118
 Primula-Kampfer 378
 Priva Bahiensis 15
 Proteaceae 118
 Proteide des Serums der Kuhmilch und ihre Calcium- und Magnesiumverbindungen 538
 Proteine, Tryptophanreaktion 420
 — vegetabilische, Anwendung von Molischs Reaktion 420
 — — Grenzen der Fällung mit Ammonsulfat 420
 — — spezifische Drehung 420
 Proteinkörper des Fleisches, Trennung 582
 — Klassifikation 419
 — Stickstoffbindung 420
 Proteinstickstoff, Bestimmung im Wasser 665
 Proteinstoffe, Hydrolyse 424
 — des Weizenklebers, Beziehungen zur Backfähigkeit des Weizenmehles 601
 Protocatechualdehyd, Darstellung 335. 336
 Protulin 423
 — Phosphorbestimmung 424
 Prunus spinosa 417
 Pseudoephedrin aus Ephedrin 404
 — Isomere 405
 Pseudojonon, Darstellung 886
 Pseudojononhydrat, Darstellung von Homologen 886
 Pseudotsuga mucronata 34
 Psidium Guajava, Blätter 92
 Pulasari 42
 Pulverkapseln, neue 188
 Pumpe, Laboratoriumsvacuum-P. 180
 — Patent-Faß-P. 180
 Pyknometer-Pipette, neue 174
 Pyrenaria serrata, var. crenulata 146

Pyrenol, therapeutischer Wert 348
 Pyridinbasen, Trennung von Ammoniak und von aliphatischen Aminen 356
 Pyrogallol und seine Alkyläther, Darstellung deren Glykolsäuren 334

Q.

Quecksilber 245
 — Bestimmung mittels Jodsäure 206
 — — kleiner Mengen 246
 — — rasch ausführbare 246
 — Herstellung feinsten Emulsionen 245
 — methyllarsinsäures 277
 — Nachweis und Bestimmung geringer Mengen 479
 — Wirkung der Persulfate auf dass. 250
 Quecksilberchlorid, Bestimmung in Sublimatpastillen 248
 — Flüchtigkeit in wässriger Lösung 699
 — Nachweis 248
 Quecksilbercyanid zur Desinfektion chirurgischer Instrumente 312
 — und Nirvanin, neue kristallinische Verbindung 343
 Quecksilberdibromid, Löslichkeit 249
 Quecksilberjodid, Löslichkeit in verschiedenen Ölen 249
 Quecksilberoxycyanid zur Desinfektion chirurgischer Instrumente 312
 Quecksilbersalbe, gelbe, Darstellung 473
 Quecksilbersälicylarsinat 339
 Quecksilbersals, neues, zur Heilung der Syphilis 347
 Quercaceae 118
 Quercetin, Synthese 418
 Quillajasäure 412

R.

Radioaktivität der Gase aus Mineralquellen 674
 — der Mineralwässer 674
 — der Ölquellen 674
 Radium 259
 — Anreicherung, elektrolytische, in Baryum-Radiumpräparaten 259
 — und Radioaktivität 259
 — -Salze, spontane Wärmeentwicklung 259
 — Umwandlung in Helium 260
 Radiumemanation, Wirkung auf bösartige Tumoren 260
 Radiumstrahlen, Einwirkung auf das Carcinom der Mäuse 261
 Radiumstrahlen, Wirkung und Verwendung 261. 262
 Radix Echinaceae angustifoliae 61

- Radix Ipecacuanhae**, Alkaloid-Bestimmung 180
 — — plv. 126
 — — Verfälschungen 126. 128
Radix Spigeliae, Verfälschung 85
Raffinose und Saccharose, Bestimmung bei Gegenwart von Dextrose und Invertsucker 621
Rahm, Zusammensetzung 519
Rahmverdickungsmittel »Grossin« od. »Kalk-Zuckerlösung« 548
Ramalina farinacea 79
Ramalin säure 79
Ranunculaceae 114
Ranunculus Pensylvanicus var. *Japonicus* 117
Rauch, Vorkommen von Formaldehyd 676
Reduzierflaschen mit automatischem Verschluss 178
Refraktometer, Spezialthermometer für dass. 568
 — Vergleichsskala für dass. 568
Resina Jalapae, brasilianische 62
Rheum officinale, Rhizom dess. 110
 — *palmatum*, Rhizom dess. 110
Reibschalenhalter 188
Reichert-Meißsche Zahl, Bestimmung 547
Reis, Nachweis von Specksteinpulver 608
Rektifikationsrohr für Laboratoriumsgebrauch 168
Remarcol 599
Reolkapseln 72
Resina Jalapae, Wasser- und Extraktgehalt 4
 — *Podophylli*, Wasser- und Extraktgehalt 4
Resorcin-Hexamethylen-tetramin, Charakteristik und Prüfung 368
 — Reaktion mit Harn 488
Rhabarber und seine Stammpflanze 110
Rhabarberpulver, Kurkuma-Nachweis 112
 — Wertbestimmung, kolorimetrische 111
Rhamnaceae 117
Rhamnose, Kenntnis 418
Rhamnus Purshiana 117
Rheum palmatum tanguticum, Rhizom dess. 112
Rhizoctonia violacea 75
Rhizoma Calami und *Cicutae virosae*, Unterscheidung 700
Rhizoma Calami, Inhaltstoffe 42
 — *Hydrastis canadensis* 116
 — — — *Hydrastin*-Bestimmung 115
Rhizome de Panna 69
Rhizopus chinensis 72
 — *tritici* 72
Rhus glabra, Samen ders. 88
Ricin 427
 — Reinigung 427
 — der *Rizinusbohne* 426
Riechstoffe, Giftigkeitsgrad 357
Rittersporn-Öl 582
Rizinus communis 18
Rizinusöl in Pulverform 468
Rizinusölpräparat, wohlgeschmeckendes, pulverförmiges, Darstellung 468
Rizinus Samen, Fermentwirkung in der Technik 482
Robinin 418. 414
U-Röhrenform, neue 164
Roggen, afrikanischer, Zusammensetzung 602
 — russischer, Zusammensetzung 602
Roggenkörner verschiedener Größe, Wert für den Mehl- und Backprozeß 608
Roggenpollen, Kenntnis des darin enthaltenen Heufiebergiftes 76
Roggentrespe, Nachweis in Mehlen 607
Rohfaser, Bestimmung nach der Weender Methode 512
 — in Futterstoffen, Untersuchung 518
Rohrzucker, Inversion hervorgerufen durch Platinmetalle 320
Rooßsche Tabletten 71
Rosa Gallica, färbende Bestandteile 118
Rosaceae 118
Rosenöl, Gewinnung in Bulgarien 118
 — Verfälschung, Nachweis durch Bestimmung der Hüblschen Jodzahl 878
Rosenöle, Analyse 378
Rotlaufserum, Prüfung 440
Rouheria Griffithiana, Lupeol aus der Rinde ders. 67
Rubiaceae 119
Rubrolin-Dauerwurstsalz 600
Rückfluszkühler mit Außen- und Innenkühlung 167
 — für kleinere Destillation 167
Ruellia ciliosa 85
Rufgallussäure, Darstellung von Acylderivaten ders. 352
Ruta graveolens, Rutin ders. 414
Rutaceae 181
Rutin 53. 418
 — der Gartenraute 414
 S.
Saccharat, neues Doppel-S. 820
Saccharimeter, Bestimmung des Hundertpunktes 621

- Saccharin 599
 — Löslichkeit 187
 — Nachweis 841
 — — in Getränken 624
 — — im Wein 650
 Saccharine, Konstitution 817
 Saccharinverbindung, lösliche 625
 Saccharomyceten-Gattung, neue 78
 Saccharomycopsis capsularis 78
 — guttulatus 78
 Saccharose, Bestimmung in Milch 529
 — Glykose und Fruktose, Analyse des Gemisches 621
 — Inversion durch saure Fruchtsäfte 614
 — und Raffinose, Bestimmung bei Gegenwart von Dextrose und Invertzucker 621
 — Vorkommen in Pflanzen 6
 Saccharum lactis, Löslichkeit 187
 Säfte, Entfärbung zur Polarisation 620
 Säuglingsnahrung, Herstellung einer der Frauenmilch ähnlichen aus Kuhmilch 539
 Safran, Aschengehalt 634
 — Verfälschung 76. 77
 Safrankulturen, Feind ders. 75
 Safrol, Derivate und seine Beziehungen zu den Phenoläthern Eugenol und Asaron 359
 Salamandra atra, giftiger Bestandteil 407
 Salbeiöl 378
 Salben, sterile 472
 Salbengefäß »Utile« 184
 Salbengrundlage, neue »Fetron« 473
 — — Mitin 473
 Salbenmühlen, neue 184
 Salizin, Gewinnung 415
 — Löslichkeit 187
 Salizylsäure, Alkyloxyalkidenester, Darstellung 840
 — Eisenverbindungen ders. 389
 — Nachweis sehr kleiner Mengen 389
 — — in Nahrungsmitteln 515
 — — Wismutsalizylat 389
 — Verbindung mit Euchinin 396
 — Vorkommen in Pflanzen 6
 Salizylsäureseife, leicht resorbierbare, salbenförmige, Herstellung 465
 Salizylsäureverbindungen, Nachweis im Harn 694
 Salizylsulfonsäure, als Reagens auf Eiweiß 468
 Salipyrin und Antipyrin, Unterscheidung 353
 Salit 359
 Salmiakgeistfläschchen aus Glas 179
 Salmin 304. 419
 Salol, diastatische Spaltung 340
 Salol, Löslichkeit 187
 Salophen, Reaktionen 854
 Salpetersäure, Bestimmung im Wasser 664. 665
 — Einwirkung von Formaldehyd auf dies. 291
 — — auf Phloroglucintrimethyläther 334
 — Nachweis neben salpetriger Säure 214
 — rauchende 215
 Salpetrige Säure, Bestimmung im Wasser 664
 — — Nachweis von Salpetersäure 214
 Salvia-Arten 15
 Salzsäure, Einwirkung auf Kaliumchlorat 236
 — des Handels, Arsen-Bestimmung 220
 — Zersetlichkeit durch Licht 202
 Samandrin 407
 Sambucus nigra L., Vorkommen von Tyrosin in den Beeren 53
 Sand, Bestimmung in Futtermitteln 506
 Sandarak 18
 Sandelholzöl, ostindisches, Prüfung 379
 — und verwandte Öle, Prüfung 379
 Sansevieria Thyrsiflora 81
 Santalol, Prüfung 379
 Santalolformaldehydverbindung, Darstellung 380
 Santalölkapseln, Prüfung 449
 Santoninum, Löslichkeit 187
 Sapium sebiferum 570
 Sapo mercurialis unguinosus, Prüfung 465
 Saponarin 415
 Saponin, neutrales, in Wasser und Alkohol löslich, in Äther unlöslich, Darstellung 415
 Saponinsubstanzen der Dioscorea Tokoro Makino 64
 Sapota Achras 11
 Sapotaceae 10. 133
 Sara naga 56
 Sarcinakrankheit des Bieres 696
 Sari kurung 56
 — mekar 56
 — murui 56
 — Tjangkok 57
 Säureamide, therapeutisch wirksame 301
 Säuren, Einwirkung auf Aluminium und Zink 250
 — organische, neue Esterifizierungsmethode 237
 Sauerbrunn, Tscheschdorfer 675
 Sauerstoff, Bestimmung im Wasser 664

- Sauerstoff, Gewinnung mittels Kalium-
 perkarbonat 237
 — Nachweis in oxydierten Fetten und
 Schweineschmalz 305
 Sauerstoffpräparate 197
 Sauerstofftherapie 197
 Sauerteiggärung 608
 Saugapparat 171
 Saxatssäure 79
 Scammonin 416
 Scammonium, Prüfung auf Guajak-
 harz 63
 — verfälschtes 31
 Scammoniumwurzel, Harzgehalt, Be-
 stimmung 62
 Schaumweine, Beurteilung 658
 Scheidevorrichtung für verschieden
 schwere Flüssigkeiten 172
 Schibaum, Bedeutung in Togo 183
 Schierlingkraut, äther. Öl 380
 Schierlingssamen, äther. Öl 380
 Schima Noronhae 145
 — Wallichii 146
 Schinken, Konservierung mittels einer
 neuen Einkapselungsmethode 584
 Schlangengift, Behandlung 441
 Schlangengift-Lecithide 156
 Schmelzpunktbestimmung für hoch-
 schmelzende Substanzen 157
 — neue (Bloc Maquenne) 157
 Schmierfette, Bestimmung des Wasser-
 und Säuregehaltes 682
 Schnellinfundierapparat mit konstan-
 tem Niveau und elektrischer
 Heizung 163
 Schokolade 625
 — Fettbestimmung 509
 — Milchgehalt der Milchschokoladen
 625
 Schokoladenpräparate, Fettbestim-
 mung 509
 Schüttelhülse zum Acid-Butyrometer
 185
 Schüttelvorrichtung, einfache 184
 Schü-yu oder Apopinöl 363
 Schwefel 209
 — Autoxydation 209
 — Bestimmung des freien im Gold-
 schwefel 223
 — — mittels Natriumperoxyd 230
 — — in Pflanzensubstanzen und an-
 deren organischen Stoffen 506
 — — Schwefelsorten des Handels
 209
 — Jod-Verbindungen von Kohlen-
 wasserstoffen 328
 — Wirkung auf Eiweißkörper 420
 Schwefelkohlenstoff, Einwirkung von
 Hypochloriten auf dens. 237
 Schwefelkupfer des Handels, Prüfung
 durch volumetrische Kupferbe-
 stimmung 265
 Schwefelsäure, arsensäurehaltige, als
 Alkaloidreagens 388
 — Bestimmung in Handelsessigsäure
 661
 — — — Nahrungsmitteln, Fäces und
 Urin 506
 — — bei Gegenwart von Zink 211
 — Einwirkung von Formaldehyd auf
 dies. 291
 — Entfernung aus Wasser 671
 — zur Esterifizierung 287
 — des Handels, Arsen-Bestimmung
 220
 Schwefelsorten des Handels, Schwefel-
 gehalt-Bestimmung 209
 Schwefelwasserstoff, Einwirkung auf
 nicht gekochte Eier 562
 — flüssiger 209
 Schweflige Säure, Bestimmung, titri-
 metrische 211
 — — Einstellung durch Jod 211
 — — als Konservierungsmittel 618
 — — Nachweis im Hackfleisch 584
 — — organisch-gebundene in Nah-
 rungsmitteln 506
 — — als Ursubstanz 202
 — — Verhalten in Nahrungs- und
 Genußmitteln und physiologische
 Wirkung 506
 — — Verminderung in Weißweinen
 648
 — — Vorkommen im Bier 635
 — — — in Dörrobst und einigen
 anderen Lebensmitteln 618
 — — Wirkung der organisch ge-
 bundenen 599
 Schwefligsaures Natrium, Ausschei-
 dung beim Hunde 598
 — — Konservierung von Hackfleisch
 mit dems. 583
 — — Wirkung 599
 Schweinemilch, Zusammensetzung 540
 Schweineschmalz, Halphensche Reak-
 tion 578
 — hohe Jodzahl 578
 — Nachweis von Kokosfett 578. 579
 — Nachweis von Sauerstoff 305
 Schwelereiabwässer, Zusammen-
 setzung und Reinigung 673
 Soombrin 419
 Scrophulariaceae 184
 Scutellaria uliginosa 15
 Scyphocephalum Ochocoea 92
 Secale cornutum 73
 — — Bedeutung für die Geburts-
 hilfe 74
 — — Bekämpfung dess. 73
 Securo 600

- Secium edule* 11
Seetang (*Fucus*), Hydrolyse 37
Seide, chirurgische, Sterilisation 475
 — natürliche und künstliche, Unterscheidung 688
Seife, alkalische, Verhalten der wässrigen Lösung 464
 — Analyse 678
 — Bestimmung von Ätznatron und Soda 677
 — — des freien Alkali 677
 — neutrale 464
Seifen, Darstellung aktiven Sauerstoff entwickelnder 465
 — kiesel säurehaltige, Herstellung 678
Seifenanalysator 676
Selchwaren, Konservierung mittels einer neuen Einkapselungsmethode 584
Sellerie 594
Semen Arecae, *Arecolin*bestimmung 94
 — *Colae*, Koffein-Bestimmung 144
 — *Colchici*, *Colchicin*bestimmung 86
 — *Ignatii*, Alkaloidgehalt 84
 — *Jequirity* 104
 — *Sabadillae*, Bestimmung des Alkaloidgehaltes 87
 — *Sinapis pulv.*, Haltbarkeit 68
 — *Strophanthi* 41
 — *Strychni*, Bestimmung des Alkaloidgehaltes 82
Senf, Nachweis einer künstlichen Färbung 682. 683
Senföl 572
 — ätherisches, Gehalt in *Sinapismen* Rueff 451
 — Bestimmung 812. 813
Senfpulver, Zusammensetzung und Verfälschung 682
Senfvergiftung 700
Sepsin 804
Sera für den Nachweis bestimmter Blut- u. Eiweißarten, Herstellung 488
Serin 424
Seriphidium 17
Serum gegen Lungenentzündung 499
 — zum Nachweis von Eigelb in Teigwaren 611
Serumalbumin, Kohlehydratgruppe 425
 — Wirkung des Quecksilberchlorids 428
Serumbehandlung des Heufiebers 489
Serumglobulin, Kohlehydratgruppe 425
Serumhüllen der Milchkügelchen, Untersuchung 582
Serocaulon rigidum, Harzmantel 28
Servator 600
Sesamaceae 137
Sesamöl, Reaktion mit *Ammoniumvanadinat* 579
 — Verhalten gegen Salzsäure und diverse Zuckerarten 579
Sesamölgehalt d. *Margarine*, Schätzung 557
Sesamsamen, Bestandteile 137
Sesamum orientale 18
Sesquiterpene 358
Sherry 654
Shikimfrüchte, giftiges Prinzip ders. 84
Shirishit 113
Sicaria odorifera 12
Sicherheitspipette 174
Sicydium monospermum 14
Sideroxylon-Arten 11
Siebmaschine 121
Silber 268
 — Bestimmung mittels Jodsäure 206
 — — Farben der allotropen Modifikationen 263
 — Nachweis in der Boraxperle 267
Silberchlorid und *Silbercyanid*, Trennung und Bestimmung 311
Silbercyanid und *Silberchlorid*, Trennung und Bestimmung 311
Silberniträt u. *Formaldehyd*, Wechselwirkung 290
Silbersalze, kolloidale 264
Silberverbindungen, neutrale lösliche der Gelatosen, Darstellung 490
Silicium 227
Silveolsäure 86
Silvinolsäure α u. β 86
Sinapismen Rueff, Gehalt an ätherischem Senföl 451
Sirupgefäße, Verschluß ders. 468
Sirupus Balsami tolutani, Darstellung 468
 — *Ferri iodati*, Bestimmung des Eisengehaltes 468
 — — — Darstellung 468
 — *Rubi Idaci*, Beurteilung 615. 616. 617
Skimmia japonica, Alkaloid ders. 407
Skimminin 84. 407
Smilacaceae 187
Soda, Bestimmung in Seifen 677
 — stark verfälscht mit Sulfat 233
Sodaablagerungen, natürliche in Ägypten 233
Solanaceae 188
Solanaceenbasen 408
Solanin, Zuckerkomponenten 416
Somatose, Stickstoff-Assimilierung 593
Sonnenblumensamenöl 572
Sophora angustifolia 106
 — *japonica*, Rhamnosid der Blütenknospen 106. 414

- Sophoretin 108
 Sophorin, das Rhamnosid von *Sophora japonica* 108, 414
 Spargel, Bestandteile 594
 — Veränderungen im Wasser 595
 Spartein 407
 — Halogenadditionsprodukte 408
 — Konstitution 408
 Spasmodin 74
 Specksteinpulver, Nachweis im Reis 608
 Speiseteig, Verfälschung, neue 612
 Speisewürzen, Zusammensetzung einiger 590
Spermacoe hispida, Samen 181
 Spezifisches Gewicht, allgemeine Normen für die Bestimmung 188
 Sphacelotoxin, Bedeutung bei der Geburtshilfe 74
 Spicköl, verfälschtes 881
 Spiritosen 656
 — Bestimmung der Essenzen 658
Spiritus Cochleariae, Darstellung 469
 — Furfurolgehalt 659
 — Nachweis des denaturierten 281, 447
 Spiritusbrenner, neuer 161
 Spiritussäure von hohem Schmelzpunkt, Darstellung 466
 Spritze, neue, chirurgische 176
 Spritzflasche mit automatischen Luft- und Sicherheitsventilen 165
 — »Lungenschoner« 165
 Spritzröhren 165
Stachytarpha dichotoma 15
 Stäbchenspritze, neue, für die Rezeptur 177
 Stärke, Bestimmung durch Hydrolyse mittels Salzsäure 510
 — — in pflanzlichen Stoffen 510
 — lösliche, Darstellung 822
 — Gerinnen gelöster 822
 — Zustand im altbackenen Brot 608
 Stärkehaltige Stoffe, Unterscheidung durch Joddämpfe 608
 Stärkelösung, haltbare 822
 Stärkesirupe, Untersuchung 628
 Stärkesorten, Bestimmung 6
 Stagnin, durch Autolyse der Milch gewonnenes Blutstillungsmittel 445
Stannum metallicum purissimum pulveratum 262
 Stearopten des ätherischen Öles von *Ledum palustre* 878
 Steinkohlenteer, Bestandteile, neue 827
 — Trennung der Phenole von den Neutralölen 828
 Sterculiaceae 144
 Sterilisation chirurgischer Seide 475
 Sterilisierung leicht verderblicher Waren 597
Stibium sulfuratum aurantiacum 222
 — — — Bestimmung des freien Schwefels 228
 Stickstoff 212
 — Assimilierung in den Eiweißpräparaten Tropen, Nitrose, Somatose und Nährstoff Heyden 598
 — Bestimmung 507
 — — nach Kjeldahl 212
 — — — Fehlerquellen 406
 — — — Verhalten weicher Glasarten bei ders. 507
 — — mittels Natriumperoxyd 281
 — — in organischen Substanzen 212
 — Bindung im Eiweiß 420
 — — in Proteinkörpern 420
 — Nachweis in organischen Verbindungen mittels Natriumperoxyd 290
 — organischer, Bestimmung mit Natriumperoxyd 508
Stillingia sebifera 570
 Storax 27
 — von Burma 81
 Stovain 888
 Strontium 238
 — Bestimmung, gasometrische 238
 Strontiumferrat 241
 Strophantin 89
 — Bestimmung im Strophantussamen 416
 Strophantus-Frage 89, 40
 — Öl 582
 Strophantussamen 40
 — Strophantinbestimmung 416
 Strychnin, Nachweis in den Knochen 694
 — Reaktionen 406
 — Verteilung in Strychnosamen 82
 Strychninweizen-Vergiftung 695
Strychnos Ignatii 84
 Strychnos-Arten 16
 Strychnosamen, Verteilung von Fett und Strychnin 82
 Sturin 419
 Stypticin 401
 Sublimat, volumetrische Bestimmung in den Sublimatpastillen 248
 — Flüchtigkeit in wässriger Lösung 699
 — hämolytische Wirkung 248
 — Nachweis 248
 Sublimatpastillen, volumetrische Bestimmung des Sublimats 248
Succus Liquiritiae aus getrockneter Süßholzwurzel 458
 — — haltbare Lösungen 459

Succus Liquiritiae depuratus, Darstellung 458
 Sucre triatomique 599
 Sacrine 599
 Sucrol 599
 Süßstoffe 620
 Süßid, Bestimmung neben Haloid 210
 Sulfocyanwasserstoff, Vorkommen in grünen Bohnen 594
 Sulfur sublimatum 309
 Sulphonal, Löslichkeit 187
 Suppositorien, Apparate zum Ausgießen ders. 469
 — Herstellung 469
 — rasches Erkalten 469
 Suppositorienpresse 469
 Supraremin 445
 — -Verbandstoffe 475
 Surinam-Kopaivabalsam 51
 Sycois-Arten 14

T.

Tabak, Nikotingehalt des fermentierten 148
 — Zusammensetzung 141
 Tabakfabrikate, Nikotingehalt- Verminderung 144
 Tabaklaugen, Nikotinbestimmung 408
 Tabakrauch, Entgiftung 144
 Tabletten- und Pillen-Komprimiermaschine »Doppelpresse«, neue automatische 182
 Tacamahac, echtes 49
 Tacamahaca-Elemi 48
 Tacamahinsäure 49
 Tacamaholsäure 49
 Tacamyrin α u. β 49
 Tacelemisäure 48
 Taceleseren 49
 Tacoresen α u. β 50
 Talg, chinesischer 569
 Talgbaumöl, chinesisches 570
 Talgtiter, Bestimmung nach Dalican 567
 Tanacetum boreale, äther. Öl 381
 Tannin, Analyse 429
 — Kenntnis u. Wertbestimmung 344
 Tannochrom 345
 Taraktogenos Kurzii, Bestandteile der Samen 95
 Tartarus stibiatus, Löslichkeit 187
 — — Prüfung auf Weinstein 298
 Taumelloch, Nachweis in Mehlen 607
 Tebecin Marpmann 440
 Tee 626
 — Einfluß auf die Pepsinwirkung 435
 — Untersuchung des schwarzen T. 628
 — Zusammensetzung des russischen Tschakwa-T. 628
 Teeextrakt, Herstellung 628

Teer, Geruchlosmachung 327
 Teerfarbstoffe, Giftigkeit 696
 — Nachweis in Nahrungsmitteln 515
 Teigsauren 608
 Teigwaren, Alterungsprozeß 609
 — Eigelb-Nachweis mittels Serum 611
 — Nachweis künstlicher Färbung 611
 — Untersuchung und Beurteilung 610
 Temoe-lawak 150
 Temon Lawa 150
 Tempol 601
 Ternstroemia gedehensis 146
 Ternstroemiaceae 145
 Terpene 357
 — Verhalten gegen Mercuriacetat 357
 Terpentine, künstliche venetianische 33
 Terpinolöl, durch trockene Destillation erhaltenes 381
 — Einwirkung von Phosphor auf dass. 216
 — Geruchlosmachung 270
 — griechisches 382
 — Nachweis von raffiniertem Kienöl 382
 — Prüfung auf Mineralöl 383
 Tetanus, Einfluß des Curare 84
 Tetanusserum, Prüfung 440
 Tetanussporen, Vorkommen in der käuflichen Gelatine 429
 Tetanustoxin, Wirkung fluoreszierender Stoffe 442
 Tetrachlorkohlenstoff zur schnellen Fettbestimmung 509
 Tetragajakochinon 433
 Thalleiochinreaktion 391
 Thebenin, Konstitution 402
 Thermoleometer zur Feststellung von Ölfälschungen 564
 Thermometer, blindes 158
 Thermometer, Maxima-Th. mit Celluloidtäfelchen 158
 — mit verstellbarer Skala 158
 Thermophorwasserbad nach Norrenberg 162
 Thiol 294
 Thiolaluminium 278
 Thioleisenoxyd 278
 Thiolpräparate, neue 278
 Thioquecksilberoxydul 278
 Thiolsilber 278
 Thiolwismut 278
 Thiolsink 278
 Thor, radioaktives 262
 Thymol, Löslichkeit 187
 Thymushiston, Abbauprodukte 446
 Tiliaceae 146
 Tinctura Benzoë, Bestimmung des Trockenrückstandes 470

Tinctura Chinae, gerbsäurefreie, Darstellung 470
 — Digitalis 470. 471
 — — Darstellung 470
 — Ferri pomata 471
 — Opii, Darstellung 471
 — Strophanti 471
 — — Darstellung und Prüfung 472
 — Strychni mit zu hohem Alkaloidgehalt 461
 Tinkturen, Bestimmung des Alkoholgehaltes 448
 — Darstellung und Prüfung 452
 — Untersuchung von perkolierten und mazerierten 470
 — Zitronensäure als Klärmittel für gemischte 470
 Titrierapparat für Massentitration 176
 Titriergeläße mit weißem Emailleboden 176
 Tjangkok 57
 — kurung 56
 — mekar 56
 Tolubalsam 27
 m-Toluidin, empfindlicher Indikator, aus dems. 348
 Toluol, Schmelzpunkt des festen T. 272
 Tomatenkonserven, Nachweis von Farbstoff 596
 Tonkabohne, Vorkommen und Nachweis von Kumin 108
 Toxin, neues des Harns 489
 Toxine, Abscheidung des Eiweiß 442
 Tragant, Nachweis von Gummi arabicum in dems. 109
 Tran, japanischer als Verfälschung des Lebertrans 155
 — Nachweis in Leinölfirnis 574
 Trane, Unterscheidung mittels der Löslichkeit ihrer Seifen 580
 Trasulfan, Untersuchung 277
 Traubenkerne, Bestimmung einer organischen Phosphorverbindung 646
 Traubenlese, Einfluß der Niederschlaggewässer auf dies. 644
 Trianosperma-Arten 14
 Trianospermin 14
 Trichlorisopropylalkohol, Darstellung 281
 Trichter für Filtration unter Luftabschluß 171
 Trifolium repens 417
 Trinkwasser s. a. Wasser
 — Beurteilung 662
 — Desinfektion mit Jod 670
 — Reinigung durch Ozon 670
 — Vorkommen von Diphtheriebasillen 670
 — der Stadt Bern 662
 Triumph 600

Trockenmilch »Poudre de lait complet Klaus« 542
 Trockenpräparate in Lamellenform, Apparat zur einfachen Herstellung 168
 Tropon, Stickstoff-Assimilierung 593
 Tryptophanreaktion verschiedener Proteine 420
 Tschakwa-Tee, Zusammensetzung 628
 Tscheschdorfer Sauerbrunn 675
 Tubera Aconiti Alkaloidgehalt 114. 115
 — Jalapae, Bestimmung des Harzgehaltes 62
 Tuberkelbazillen, Abtötung in erhitster Milch 516
 — in der Milch, Wirkung höherer Temperaturen auf dies. 516
 Tuberkularantitoxin, innerliche Darreichung 442
 Tuberkulose-Heilserum, Darstellung 440
 Turicin 346
 Turnera aphrodisiaca 109
 Typhusbazillen, Gewinnung spezifischer Substanzen 442
 Tyrosin, Farbenreaktion 343
 — Vorkommen 53

U.

Umbelliferae 147
 Umbellularia californica, äther. Öl 884
 Unguentum Heyden 247
 — Hydrargyri cinereum, Prüfung 473
 — — oxydati flavi 473
 — leniens 473
 Unterchlorige Säure, Nachweis und Bestimmung 208
 Ureide der Dialkylessigsäure 317
 Uricometer von J. Ruhemann 494
 Urin s. Harn
 Urobilin, Nachweis im Harn 489
 Urometer, genaues 493
 Urotropin 352
 — methylenzitroneisäures 352
 Urtitersubstanzen 193
 »Utile«, Salbengefäß 184

V.

Vaginalkugeln, Apparate zum Ausgießen ders. 469
 Vaginalpresse 469
 Vakua, neue Methode zur Erzielung hoher 180
 Vakuumdestillation, neuer Vorstoß 166
 Vakuumfiltration, neue Abdichtung zwischen Trichter und Flasche 171
 Valeriana-Arten 149
 Valerianaceae 149
 Vanilla Pompona 94

Vanille, heliotropinhaltige 94
 — von La Guayra 94
 — Untersuchung der javanischen 98
 Vanillin, Darstellung 886
 — Oxydation durch das oxydierende Ferment 886
 Vanillinsäurereaktion, praktische Verwertung 9
 Vanillon 94
 Vaseline und Perubalsam, Unverträglichkeit 474
 Vaselineum flavum, mit Teerfarben gefärbtes 271
 Vasenol 478
 Veraschungsapparat, neuer 184
 Veratrol 888
 Verbandmittel, neuere 475
 Verbandstoffe, Beziehungen von Vioform, Loretin und anderen Chinolinderivaten zu dens. 475
 Verbasum und Digitalis 184
 Verbena-Arten 15
 Verbenaceae 15
 Verbrennung organischer Stoffe, Verlangsamung 505
 Vergiftung durch arsenhaltig. Brot 698
 — — arsenhaltigen Wein 699
 — — Borsäure 700
 — — Bromoform 692
 — — Cyan 691
 — — Formalin 698
 — — Holzgeist 692
 — — Kartoffelsalat 700
 — — Kohlenoxyd 701
 — — Pikrinsäure 694
 — — Pilse 700
 — — Senf 700
 — — Strychninweizen 695
 Vergiftungen, Entstehung 691
 Vergiftungserscheinungen durch Orthoformbehandlung 843
 Veronal 316
 — Bestimmung im Harn 316
 — Reaktion 316
 Verseifungszahl nach Köttstorfer 564
 Viandol 600
 Viktoriaröte 600
 Vioform 856
 — Beziehung zu d. Verbandstoffen 475
 Viola odorata 417
 Vitex-Arten 16
 Vitex Gardneriana 15
 Vixol 461

W.

Wachs, Bestimmung der Jodzahl 679
 — aus Britisch-Indien 680
 — Extraktionswachs, Zusammensetzung 680
 — grünes, Zusammensetzung 681

Wachs, künstliches, Darstellung 681
 — Nachweis künstlicher Färbung 678
 — Untersuchung 678
 — verfälschtes 681
 Wachsarten, Bestimmung der Verseifungszahl 679
 Waldmeisterextrakt, Herstellung 628
 Walmilch, Zusammensetzung 541
 Walnuß-Öl 582
 Wasser, Veränderung der als Kesselspeisewasser verwendeten W. 672
 Wasser s. a. Trinkwasser
 — 662
 — technische Analyse 662
 — Aufnahme von Blei 669
 — bakteriologische Untersuchung 669
 — Bestimmung von Ammoniak 665
 — — des Ammoniak- und Proteinstickstoffs 665
 — — in Butter u. anderen Substanzen, die später mit Lösungsmitteln extrahiert werden sollen 546
 — — der Chloride 664
 — — von Eisen in Grundwasser 667
 — — der Härte 666. 667
 — — von Mangan 668
 — — der Nitrate 664. 665
 — — Nitrite 664
 — — oxydierbaren Substanzen 663
 — — Phosphate 666
 — — in Schmierfetten 682
 — — der sichtbaren Verunreinigungen 668
 — Beurteilung 662. 663
 — Desinfektion mit Jod 670
 — Destillierapparat »Patent Mürle« 185
 — Enteisung 672
 — Entfernung der gebundenen Schwefelsäure 671
 — Entnahme aus tiefen Gewässern 662
 — Herstellung von absolut ammoniakfreiem 198
 — Gärungsprobe für die Untersuchung 663
 — Permanganatverbrauch 663
 — Reinigung, chemische 670
 — — durch Kupfersulfat 671
 — — durch Ozon 670
 — — und Sterilisation 670
 — — Bedeutung des Eisenhydroxyds für dies. 671
 — — Wirksamkeit des Alauns 672
 — Vorkommen von Diphtheriebazillen 670
 — Vorrichtung zur Bestimmung von Kohlensäure, Sauerstoff und Alkalinität 664
 — Alkoholmischungen, Schwankungen des spezifischen Gewichts 279

Wasserfenchelöl 365
 Wasserluftpumpen, Anschlußvorrichtung für die Wasserleitung 181
 Wasserproben, Apparat zur Entnahme für bakteriologische und chemische Zwecke 185
 Wasserschierling- und Kalmusrhizom, Unterscheidung 700
 Wasserstoff, Einwirkung des Ozons auf dens. 198
 Wasserstoffentwicklung beim Arsen-nachweis nach Marsh 219
 Wasserstoff- und Methangärung der Cellulose, Trennung 824
 Wasserstoffsuperoxyd, Bestimmung, quantitative 199
 — Darstellung 198
 — Einwirkung auf Enzyme 481
 — Gewinnung mittels Kaliumperkarbonat 297
 — zur Milchkonservierung 537
 — Prüfung 198
 — zur Sterilisation der Milch 538
 — Strahlungen dess. 199
 Wasserstrahlgebläse, einfaches 180
 Wein, Ameisensäure zur Konservierung dess. 651
 — Anwendung von Weinhefe bei Beerenweinen 655
 — Bestimmung des Alkohols 644
 — — der aldehydschweifig. Säure 648
 — Bestimmung von Fluor 647
 — — von Glycerin 645
 — — einer organischen Phosphorverbindung 646
 — — der Phosphorsäure 645
 — Beurteilung 643
 — — der Schaumweine 653
 — Chemie im Dienste der W.-Behandlung und -Beurteilung 643
 — Einfluß der Niederschlagswässer auf die Zusammensetzung 644
 — — des Stickstoffgehaltes des Mostes auf die Zusammensetzung 643
 — Formaldehydgehalt 651
 — Gehalt an Phosphorsäure 647
 — — — Kaliumsulfat 649
 — Lecithingehalt 647
 — Nachweis von Abrastol 652
 — — — Alaun 648
 — — künstlicher Färbung 652
 — — von Rotwein im Weißwein 652
 — — — Saccharin 650
 — — der flüchtigen Säuren 644
 — — Zitronensäure 644
 — Veränderung durch Schönungsmittel 652
 — Verminderung der Schwefligen Säure im Weiß-W. 648
 Weinbranntweine 657

Weine, Essigsäuregehalt der österreichischen und italienischen Weißweine 653
 — aus Nord-Italien, Analysen 653
 — Untersuchung von Medizinalweinen 654
 — Zusammensetzung der Kachetiner-W. 655
 Weinhefe, Anwendung bei Beerenweinen 655
 Weinrebe, Nitratgehalt 649
 Weinsäure, Bestimmung 298
 — inaktive, Spaltung durch den Aspergillus niger 297
 — Nachweis in Zitronensäure 300
 Weinstatistik 643
 Weißblech, Bestimmung des Zinns 687
 Weizen, Acidität 603
 — canadischer, Zusammensetzung 602
 — von Madagaskar 602
 Weizenmehl 605
 — Einfluß des Ozons auf die Backfähigkeit 605
 — Nachweis v. Kastorbohnenmehl 606
 Werderol 600
 Widji 56
 Willbrandia hibiscoides 13
 Willbrandia verticillata 13
 Wismut 223
 — Bestimmung mittels Jodsäure 206
 Wismutoxybromid 223
 Wismutoxychlorid 223
 Wismutprotokatechusäure 340
 Wismutreaktionen 223
 Wismutsalicylat, Nachweis freier Salicylsäure 339
 Wismutsalze, Unverträglichkeit mit Alkalijodiden 224
 Wollfett, Gewinnung 306
 Wollfettoleins, Zusammensetzung 306
 Wundpflaster, flüssige, Herstellung 451
 Wurst, Nachweis von basischem Aluminiumacetat 586
 — Nachweis von Pferdefleisch 586
 Wurstfärbung 586
 Wurstwaren, Zusammensetzung und Preis 583

X.

Xanthinbasen, Bestimmung im Kakao 625
 Xanthinkörper der Hefeextrakte 589
 — Nachweis in Fleisch-, Hefen- und anderen Extrakten 588
 Xanthoxylin 417
 Xylose, Farbenreaktion 319

Y.

Yamawurzeln 65
 Yangonin, Gewinnung 110

Yohimbin, Zusammensetzung und Beziehungen zur Yohimboessäure 408
Yohimboessäure, Beziehungen zum Yohimbin 408

Z.

Zenith 600
Zeolith 600
Zentrifuge fürs Laboratorium 186
Zentrifugierröhren, zweiteilige 186
Zichorie, Zusatz von gerösteten Rüben, Nachweis 628
Ziegenmilch, Zusammensetzung 540
Zimalium 251
Zimt, Aschengehalt 684
— vermeintliche Verfälschung 688
— Zimtaldehydgehalt 688
Zimtaldehyd, Bestimmung im Zimtöl 884
Zimtöl, chinesisches, und Zeylon-Zimtöl, Unterscheidung 885
— Wertbestimmung 884
— Zimtaldehyd-Bestimmung 884
Zimtrinden, Aldehydgehalt verschiedener 78
Zimtsäure, Nachweis in der Benzoesäure 887
Zimtsäureester, Vorkommen in einigen Guttaperchasorten 18
Zincum boricum, Darstellung 245
Zingiberaceae 150
Zink 244
— atmosphärische Korrosion 244
— Einwirkung von Säuren und Alkalien 250
Zinkchlorid und Alkalichlorate, Darstellung, gleichzeitige 228
Zinkoxyd als Hilfsmittel bei Aschebestimmungen 505
— Prüfung 244
Zinksulfat, Verunreinigung mit Mangan 245
Zinksulfid, Darstellung von kristallisiertem 244
Zinksuperoxyd, Darstellung auf elektrolytischem Wege 242
Zinn 262
— und Antimon, Bestimmung und Trennung 263
— Bestimmung in Nahrungsmitteln 514
— — — Weißblech 688
— Vorkommen in Demerarasucker 623
Zinnia elegans 62
— linearis 61
Zinntrübung des Bieres 686
Zinnwaren, Bestimmung des Bleigehaltes 686

Zitronellöl 885
— Verfälschungen 886
Zitronenöl, Bestimmung der Verseifungszahl und des festen Rückstandes 868
Zitronensäure 296
— Bestimmung nach der Kalkmethode 300
— — in Milch 580
— als Klärmittel für gemischte Tinkturen 470
— Nachweis durch Jodoformbildung 299
— — im Wein 644
— — von Weinsäure 800
Zitronensäuregehalt der Milch, Abnahme beim Kochen 580
Zitronensaft 618
— künstlicher und natürlicher, Unterscheidung 618
Zucker 620
— der Aloine 409
— Bestimmung, kolorimetrische in der Milch 528
— — im Harn 490. 491. 492
— — im Malze 640
— — in pflanzlichen Stoffen 510
— — titrimetrische 318
— Einwirkung des Benzylphenylhydrazin 849
— Farbenreaktionen, neue 318
— von Jamaika 623
— Nachweis im Harn mittels glykogenarmer Hefe 492
— — in Kondenswässern 673
— mikrochemischer Nachweis in Drogen etc. 5
— vergärbare aus Holz 825
— virtueller 500
— Zinngehalt des Demerarasuckers 623
— Zusammensetzung des Ahornzuckers 622
Zuckerarten des Malzextraktes 640
— Trennung reduzierender 317
— Unterscheidung 317
Zuckerbildung, kolorimetrische in der Milch 528
Zuckergehalt in Erbsenkonserve 595
Zuckersäfte, Berechnung der Niederschläge 621
— Klärung 620
Zygadenus venenosus, Bestandteile 87
Zygophyllaceae 151
Zymase, Verhalten in abgetöteten Hefezellen 435
Zymin 71

